A-DOLPH STRECKER'S

KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

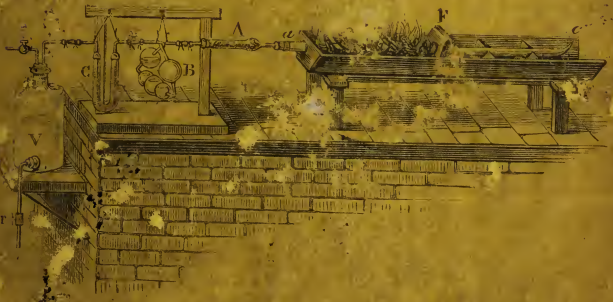
ZUGLEICH ALS ZWEITER BAND

ZU

REGNAULT-STRECKER'S

KURZEM

LEHRBUCH DER CHEMIE.



MIT 42 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

ZWEITE VERBESSERTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1857.

Um indessen der organischen Chemie die gleiche Berücksichtigung zu Theil werden zu lassen, wie der Chemie der unorganischen Stoffe in diesem Lehrbuche der Chemie, ist in einem zweiter Bande, welcher unter dem Titel: Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, auch für sich ein selbstständiges Werk bildet, das ganze Gebiet der organischen Chemie, in einer dem ersten Bande entsprechenden Weise, von mir bearbeitet worden.

Ich habe mich dabei bestrebt die wissenschaftliche organische Chemie auf ihrem jetzigen Standpunkte in ihrer ganzen Ausdehnung übersichtlich darzustellen. Da das Buch für das erste Studium dieser Wissenschaft berechnet ist, so konnte es nicht meine Aufgabe sein, alle Producte der organischen Natur und sämmtliche durch den emsigen Fleiss der Chemiker daraus abgeleiteten Stoffe abzuhandeln, sondern ich habe es mir im Gegentheil angelegen lassen, eine zweckmässige Auswahl zu treffen, und nur die durch theoretisches Interesse, praktische Anwendungen oder häufiges Vorkommen hervorragenden Stoffe näher zu beschreiben, andere minder wichtige nur kurz anzuführen, oder ganz zu übergehen.

Bei der zweiten Auflage habe ich mich bemüht, bemerkte Mängel der ersten möglichst zu verbessern und dabei die Fortschritte der Wissenschaft bis auf die neueste Zeit berücksichtigt. Sie unterscheidet sich von der ersten Auflage ferner hauptsächlich dadurch, dass neben der älteren Theorie, welche noch immer maassgebend und die Nomenclatur bestimmend ist, auch die neuere Theorie Gerhardt's entwickelt und durchgeführt wurde, wodurch ich das Verständniss beider Theorien zu erreichen hoffte.

Das kurze Lehrbuch der organischen Chemie schliesst sich zunächst an meine Bearbeitung von Regnault's kurzem Lehrbuch der anorganischen Chemie an, und bildet den zweiten Band dieses Werkes ohne Gefährdung seiner Selbständigkeit.

Christiania, October 1856.

Adolph Strecker.

The person charging this material is responsible for its return to the library from which it was withdrawn on or before the **Latest Date** stamped below.

Theft, mutilation, and underlining of books are reasons for disciplinary action and may result in dismissal from the University.

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY AT URBANA-CHAMPAIGN

SEP 25 1978

SEP 22 1978

ischer, englischer

Y
ILLINOIS
AMPAIGN

L161—O-1096

Um indessen
sichtigung zu Th
organischen Stof
einem weiter
Leb[illegible] der
stän[illegible] Werk
Chemie, in eine
mir bearbeitet w

Ich habe mic
Chemie auf ihrer
nung übersichtlic
dium dieser Wiss
Aufgabe sein, al
liche [illegible]ch den e
Stoffe a[illegible]haltes
legen lassen
die [illegible] theore
häufiges Vorkom
andere minder wi
gehen.

Bei der Zwe
Mängel der erst
schritte der Wi
tigt. Sie unters
sächlich dadurch,
immer maassgeb
die neuere The
wurde, wodurch
chen hoffte.

Das kurze Le
zunächst an mein
buch der anorga
dieses Werkes o

Christiani

257

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer, englischer und anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

LIBRARY
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT URBANA-CHAMPAIGN

REGNAULT-STRECKER'S

KURZES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

IN ZWEI THEILEN.

ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.

MIT 42 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

ZWEITE VERBESSERTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1857.

KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

DR. ADOLPH STRECKER,
Professor der Chemie an der Universität zu Christiania.

MIT 42 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

ZWEITE VERBESSERTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1857.

Holzschnitte
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

547
St82k
1857

Vorrede zur ersten Auflage.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden Lehrbuchs der organischen Chemie habe ich mich bestrebt, die wissenschaftliche organische Chemie auf ihrem jetzigen Standpunkte in ihrer ganzen Ausdehnung übersichtlich darzustellen. Da dasselbe für das erste Studium dieser Wissenschaft berechnet ist, so konnte es nicht meine Aufgabe sein, alle Producte der organischen Natur und sämmtliche durch den emsigen Fleiss der Chemiker daraus abgeleiteten Stoffe abzuhandeln, sondern ich habe es mir im Gegentheil angelegen sein lassen eine zweckmässige Auswahl zu treffen, und nur die durch theoretisches Interesse, practische Anwendungen oder häufiges Vorkommen hervorragenden Stoffe näher zu beschreiben, andere minder wichtige nur kurz anzuführen, oder ganz zu übergehen.

gift Hans Hinrichs

Die Eintheilung, welche ich bei der Abfassung des Buches wählte, habe ich im Allgemeinen bei meinen Vorlesungen über organische Chemie an den Universitäten zu Giessen und Christiania seit mehreren Jahren befolgt und für ein erstes Eindringen in das neue Gebiet zweckmässig gefunden. In Folge neuer, für die Erkenntniss der näheren Zusammensetzung der organischen Stoffe wichtigen Entdeckungen haben sich indessen einige Abänderungen in der Eintheilung ergeben. So ist die Gruppe der mit Zucker

gepaarten Stoffe (*Glucoside*) erst jetzt als eigenthümliche Klasse aufgestellt worden.

Das kurze Lehrbuch der organischen Chemie schliesst sich zunächst an meine Bearbeitung von Regnault's kurzem Lehrbuch der Chemie an, und bildet den zweiten Band dieses Werkes. Da es indessen, sowie auch der erste Band, für sich ein abgeschlossenes Werk bilden soll, so war ich genöthigt, einige wegen ihrer Wichtigkeit schon in dem ersten Bande abgehandelten Stoffe (besonders einige Cyanverbindungen) auch in diesem zweiten Bande zu beschreiben.

Die Verweisungen geben den betreffenden Paragraphen an, und beziehen sich, wenn keine römische Ziffer angegeben ist, auf vorliegendes Buch.

Christiania, im September 1853.

Adolph Strecker.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Lehrbuchs sind grosse Fortschritte in der organischen Chemie geschehen; viele ältere Angaben wurden genauer festgestellt oder berichtigt, neue wichtige Thatsachen entdeckt und die Theorie hat neue Anschauungen gewonnen. Ich habe bei der neuen Auflage diesen Fortschritten Rechnung getragen, indem ich ohne den Plan wesentlich zu ändern die neuen Entdeckungen mit den früher bekannten Thatsachen verwoben habe. Als eine wesentliche Veränderung muss ich dagegen die Anführung der neueren Theorie über die Constitution der organischen Verbindungen, besonders der Säuren, Alkohole und Amide anführen, welche man hauptsächlich Gerhardt (der leider zu frühe der Wissenschaft entrissen wurde) verdankt. Ich glaube, dass diese neue Theorie sich neben der älteren einen ehrenvollen Platz erworben hat und dass das Verständniss beider Theorien jetzt als ein Erforderniss bei dem Studium der organischen Chemie betrachtet werden muss. Die Formeln der Verbindungen sind meistens nach beiden Theorien angeführt und die Gleichungen, durch welche die Verwandlungen der organischen Verbindungen in ihren quantitativen Verhältnissen dargestellt werden, bald der einen, bald der anderen Theorie entsprechend geschrieben, wodurch ich haupt-

sächlich eine gewisse Geläufigkeit in der Anwendung beider Theorien befördern wollte. Für einzelne Klassen von Verbindungen, namentlich die Amide, liess sich indessen die ältere Theorie den neuen Entdeckungen nicht wohl anpassen, weshalb ich für diese nur die neuere Theorie consequent durchgeführt habe.

Christiania, im October 1856.

Adolph Strecker.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Unterscheidung der organischen von den unorganischen Stoffen	—
Bestandtheile der organischen Stoffe	4
Organische Elementaranalyse	—
Prüfung auf Kohlenstoff	5
„ „ Wasserstoff	—
„ „ Stickstoff	—
„ „ Schwefel	6
„ „ Phosphor	—
„ „ Chlor, Brom, Jod	7
Quantitative Elementaranalyse	—
Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs	—
„ „ Stickstoffs	13
„ „ „ dem Volumen nach	—
„ „ „ in der Form von Ammoniak	15
„ „ Sauerstoffs	17
„ „ Chlors, Broms, Jods und Schwefels	18
Ermittelung der chemischen Formel der organischen Verbindungen	—
Bestimmung des specif. Gewichts der Dämpfe	23
Empirische und rationelle Formeln	28
Constitution der organischen Stoffe	29
Organische Radicale	—
Gerhardt'sche Theorie	30
Substitution	35
Gepaarte Radicale	37
Isolirung der Radicale	38
Isomere Körper	39

Seite
Homologe Reihen 43
Regelmässigkeiten des Siedepunktes homologer Körper . —
Künstliche Darstellung organischer Stoffe . . . . —
Allgemeine chemische Eigenschaften der organischen Stoffe 45
Einwirkung des Sauerstoffgases 46
„ des Chlors, Broms, Jods . . . . . —
„ der Salpetersäure 49
„ der Chromsäure 51
„ der Schwefelsäure . . . . . —
„ der Phosphorsäure 53
„ des Fünffach-Chlorphosphors 54
„ des Phosphoroxychlorids . . . . . —
„ des Schwefelwasserstoffs 55
„ der Alkalien . . . . . —
„ des Ammoniaks 56
„ der Oxyde der schweren Metalle 57
Zersetzungen durch Einwirkung der Hitze . . . . . —
Freiwillige Zersetzungen der organischen Stoffe 60
Fäulniss, Gährung, Verwesung . . . . . —

I. Einfache Verbindungen der säurebildenden Radicale 65
Stickstoffhaltige Radicale und ihre Verbindungen . . 72
Cyan . . . . . —
Verbindungen des Cyans 74
Cyanwasserstoffsäure . . . . . —
Cyanmetalle 77
Einfache Cyanmetalle . . . . . —
Cyankalium . . . . . —
Cyanammonium 78
Cyannickel . . . . . —
Cyanquecksilber . . . . . —
Cyansilber 79
Cyansilberkalium . . . . . —
Cyangold . . . . . —
Gepaarte Cyanverbindungen 80
Cyaneisenmetalle . . . . . —
Ferrocyanwasserstoffsäure 81
Ferrocyankalium . . . . . —
Ferridcyankalium 82
Ferridcyanwasserstoffsäure 83
Kobaltidcyankalium . . . . . —
Platincyanverbindungen . . . . . —
Nitroprussidverbindungen 84

Seite
Chlorcyan 85
Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff 86
Cyansäure und Salze derselben . . . . . —
Cyanursäure 88
Knallsäure und Salze derselben . . . . . —
Fulminursäure (Isocyansäure) 90
Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle) 91
Mellonverbindungen (Mellonüre) 93

Stickstofffreie Radicale und ihre Verbindungen . . . 96
Einbasische Säuren . . . . . —
Reihe der fetten Säuren . . . . . —
Flüssige fette Säuren 98
Ameisensäure und Salze derselben 99
Essigsäure 101
Essigsaure Salze 103
Chlorhaltige Substitutionsproducte der Essigsäure . . 107
Aldehyd 108
Aceton 112
Propionsäure und Salze derselben 113
Buttersäure und Salze derselben 115
Butyral 116
Butyrylchlorid und Butyron 117
Valeriansäure und Salze derselben . . . . . —
Valeral 119
Oenanthylsäure 120
Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure . . . . . —
Pelargonsäure 122
Feste fette Säuren . . . . . —
Laurostearinsäure 124
Myristicinsäure . . . . . —
Margarinsäure (Palmitinsäure) . . . . . —
Stearinsäure 125
Arachinsäure 127
Behensäure . . . . . —
Melissinsäure . . . . . —
Cerotinsäure . . . . . —
Reihe der Oelsäuren . . . . . —
Acronsäure 128
Angelicasäure 129
„ wasserfreie 130
Hypogaeasäure (Physetölsäure) . . . . . —
Oelsäure 131
Elaidinsäure . . . . . —
Döglingsäure 132
Erucasäure . . . . . —

Seite
Ricinölsäure 132
Seifen und Pflaster 133
Benzoësäure-Reihe 134
Benzoësäure . . . . . —
Substitutionsproducte derselben 135
Bittermandelöl 137
Benzoylchlorid 139
Verwandlungen des Radicals Benzoyl 141
Phenylverbindungen . . . . . —
Toluylsäure 146
Cuminsäure . . . . . —
Einzeln stehende Säuren . . . . . —
Zimmtsäure 148
Zimmtöl 149
Cinnamol (Styrol) 150
Salicylige Säure 151
Salicylsäure 152
Anisylige Säure und Anisylsäure 153
Mehrbasische Säuren 155
Säurehydrate mit 8 Aeq. Sauerstoff . . . . . —
Oxalsäure 156
Bernsteinsäure 158
Brenzweinsäure 159
Korksäure . . . . . —
Fettsäure (Brenzölsäure) 160
Honigsteinsäure . . . . . —
Säurehydrate mit 10 Aeq. Sauerstoff 161
Aepfelsäure . . . . . —
Fumarsäure 162
Säurehydrate mit 12 Aeq. Sauerstoff 163
Weinsäure und Salze derselben . . . . . —
Traubensäure 165
Antiweinsaure 166
Zersetzungsproducte der Weinsäure 168
Nitroweinsäure . . . . . —
Milchsäure-Reihe . . . . . —
Glycolsäure . . . . . —
Milchsäure, Salze derselben und Fleischmilchsäure . . 169
Chinasäure 171
Säurehydrate mit 14 Aeq. Sauerstoff 173
Citronensäure und Salze derselben . . . . . —
Aconitsäure, Citrakonsäure, Itakonsäure, Mesakonsäure 174
Mekonsäure 176
Säurehydrate mit 16 Aeq. Sauerstoff 177

Seite

Zuckersäure 177
Schleimsäure 178
Doppelsäuren . . . . . —
Essigschwefelsäure 179
Benzoëschwefelsäure . . . . . —
Zimmtschwefelsäure 180
Bernsteinschwefelsäure . . . . . —
Sulfophenylsäure (phenylschweflige Säure) . . . . . —
Phenylschwefelsäure 181
Benzoëmilchsäure . . . . . —
Benzoglycolsäure 182

II. Alkohole und deren Verwandlungen 183

Methylalkohol (Methyloxydhydrat) 191
Methyläther (Methyloxyd) . . . . . —
Methyl 192
Neutrale Methylätherarten . . . . . —
Methyläthersäuren 194
Haloïdverbindungen des Methyls 196
Schwefelverbindungen des Methyls 197
Verwandlungen der Methylverbindungen . . . . . —
Chloroform (Formylchlorid) 200
Einwirkung der Oxydationsmittel auf Methylverbindungen 201

Aethylalkohol (Aethyloxydhydrat) . . . . . —
Aether (Aethyloxyd) 204
Aethyl-Methyläther 206
Aethyl 207
Neutrale zusammengesetzte Aetherarten 208
Aethersäuren 212
Haloïdverbindungen des Aethyls 217
Schwefelverbindungen des Aethyls 219
Verwandlungen der Aethylverbindungen 221
Einwirkung des Chlors . . . . . —
„ der concentrirten Schwefelsäure 225
„ der wasserfreien Schwefelsäure 228
Isäthionsäure 229

Propylalkohol (Propyloxydhydrat) 230
Propylen . . . . . —
Verbindungen des Propylens 231

Butylalkohol (Butyloxydhydrat) . . . . . —
Butyl (Tetryl) 232
Butyläther-Schwefelsäure . . . . . —
Butyljodür . . . . . —
Butylen (Tetrylen) . . . . . —

Amylalkohol (Amyloxydhydrat) 233
Amyläther (Amyloxyd) 234
Amyl . . . . . —

Seite
Amylwasserstoff 235
Verbindungen des Amyläthers . . . . . —
Haloïdverbindungen des Amyls 237
Schwefelverbindungen des Amyls . . . . . —
Amylen 238
Capronalkohol (Hexylalkohol) . . . . . —
Caprylalkohol (Oetylalkohol) 239
Cetylalkohol (Cetyloxydhydrat, Aethal) . . . . . —
Verbindungen des Cetyls 240
Margarinsäure- (Palmitinsäure-) Cetyläther . . . . . —
Cerotylalkohol 241
Melissylalkohol . . . . . —
Wachsarten . . . . . —
Alkohole der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_2$ 242
Allylalkohol (Acrylalkohol) . . . . . —
Verbindungen des Allyls 243
Alkohole der Reihe $C_{2n}H_{2n-6}O_2$ 247
Benzoëalkohol (Benzylalkohol) . . . . . —
Toluol (Benzylwasserstoff) 249
Zimmtalkohol (Styroloxydhydrat) 250
Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) . . . . . —
Glycerin 251
Mit Glycerin gepaarte Säuren . . . . . —
Neutrale Glycerinverbindungen (Glyceride) 254
Natürliche Fette 257
Fette nicht trocknende Oele 259
Trocknende Oele . . . . . —
Metallverbindungen der Alkoholradicale 260
Arsenäthyl- und Arsenmethylverbindungen 261
Arsenbiäthyl (Aethylkakodyl) . . . . . —
Arsentriäthyl 262
Arsenteträthyl- (Arsenäthylium-) Verbindungen . . . . . —
Arsenbimethyl- (Kakodyl-) Verbindungen 263
Kakodyloxyd 264
Kakodylsäure (Alkargen) 265
Dreifach-Chlorkakodyl 266
Schwefelkakodyl 267
Arsentetramethyl- (Arsenmethylium-) Verbindungen 268
Antimon-Methyl,- Aethyl und -Amylverbindungen . —
Antimontrimethyl (Stibmethyl) 269
Antimontetramethyl-(Stibmethylium-) Verbindungen . . . . —
Antimontriäthyl (Stibäthyl) 271
Antimonteträthyl (Stibäthylium) 272
Antimontriamyl (Stibamyl) 273

Seite
Zinnäthyl- (Stannäthyl-) Verbindungen 273
Wismuthäthyl-Verbindungen 274
Telluräthyl 275
Quecksilberhaltige gepaarte Radicale 276
Zinkmethyl, Zinkäthyl und Zinkamyl 277

III. Organische Basen 279
Allgemeines über Entstehungsweise und Constitution derselben . . . . . —
Sauerstoff und schwefelfreie Basen 286
Basen der Reihe $C_{2n}H_{2n+n}N$ . . . . . —
a. Amidbasen 287
Methylamin 288
Aethylamin 290
Amylamin 291
b. Imidbasen . . . . . —
Biäthylamin . . . . . —
Biamylamin 292
c. Nitrilbasen . . . . . —
Trimethylamin . . . . . —
Triäthylamin 293
Methyläthylamylamin . . . . . —
d. Ammoniumbasen der Alkoholradicale $C_{2n}H_{2n+4}HO + HO$ . . . . . —
Teträthylammonium-Verbindungen 294
Basen der Reihe $C_{2n}H_{2n-5}N$ 295
Picolinreihe . . . . . —
Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, Parvolin 296
Anilinreihe 297
Anilin . . . . . —
Anilinsalze 298
Substitutionsproducte des Anilins . . . . . —
Imidbasen des Anilins 302
Nitrilbasen des Anilins 303
Ammoniumbasen des Anilins 304
Weitere Verwandlungen des Anilins . . . . . —
Toluidin 306
Cumidin . . . . . —
Cymidin . . . . . —
Einzeln stehende Basen 307
Naphtalidin . . . . . —
Naphtidin . . . . . —
Coniin . . . . . —
Chinolin 308
Nicotin 309
Cyanäthin . . . . . —
Melamin 310

Seite

Sinnamin 310
Amarin 311
Sauerstoffhaltige Basen . . . . . —
Alkaloïde des Opiums 312
Morphin . . . . . —
Codeïn 313
Narcotin 314
Alkaloïde der Chinarinde 316
Chinin . . . . . —
Cinchonin 318
Chinidin . . . . . —
Alkaloïde der Strychnosarten 319
Strychnin . . . . . —
Brucin 320
Alkaloïde der Solaneen . . . . . —
Solanin . . . . . —
Atropin 321
Einzeln stehende Alkaloïde . . . . . —
Caffeïn . . . . . —
Theobromin 322
Berberin . . . . . —
Piperin 323
Veratrin . . . . . —
Furfurin . . . . . —
Ammelin 324
Glycocoll, Alanin, Leucin . . . . . —
Kreatin und Kreatinin 327
Sarkosin 329
Methyluramin . . . . . —
Harnstoff und dessen Homologe 330
Harnstoff . . . . . —
Zusammengesetzte Harnstoffe 333
Schwefelhaltige Basen 336
Thiosinnamin . . . . . —
Thialdin 337
Carbothialdin . . . . . —
Cystin . . . . . —

IV. Amidartige Verbindungen 339

Amide 341
Amide einbasischer Säuren 343
Cyanamid . . . . . —
Acetamid 344
Butyramid 345
Margaramid . . . . . —
Benzamid . . . . . —
Sulfophenylamid 346

Seite

Diamide 347
Carbaramid . . . . . —
Oxamid 348
Succinamid . . . . . —
Lactamid 349
Malamid . . . . . —
Asparagin . . . . . —
Triamide 350
Triphenylcitramid . . . . . —
Amidsäuren (Aminsäuren) 351
Oxaminsäure 352
Carbaminsäure 353
Succinaminsäure 354
Salicylaminsäure (Salicylamid) 355
Phenylcitraminsäure (Citranilsäure) . . . . . —
Tartraminsäure 356
Lactaminsäure . . . . . —
Asparaginsäure . . . . . —
Hippursäure 357
Hydramide 359
Hydrobenzamid . . . . . —
Hydrosalicylamid (Salicylimid) 360

V. Pectinstoffe 361

VI. Kohlenhydrate 364

Rohrzucker . . . . . —
Traubenzucker 367
Glucose (Fruchtzucker) 369
Milchzucker 370
Stärkmehl 371
Stärkmehlartige Stoffe 375
Gummi . . . . . —
Pflanzenschleim 376
Dextrin 377
Holzfaser, Pflanzenfaser (Cellulose) . . . . . —
Gährungsunfähige sogenannte Zuckerarten . 379
Sorbin 380
Inosit . . . . . —
Melitose 381
Mannit . . . . . —
Dulcit 383
Quercit . . . . . —
Pinit 384

VII. Mit Zucker gepaarte Stoffe (Glucoside) 385

Gerbstoffe oder Gerbsäuren . . . . . —
Galläpfel-Gerbsäure 386

Seite

Gallussäure 388
Ellagsäure 389
Moringerbsäure . . . . . —
Brenzmorinsäure (Oxyphensäure, Brenzcatechin) . . . 390
Wenig bekannte Gerbsäuren . . . . . —
Chinagerbsäure 391
Kaffeegerbsäure . . . . . —
Kinogerbsäure . . . . . —
Catechugerbsäure . . . . . —
Weitere Glucoside 392
Salicin . . . . . —
Populin 393
Phloridzin 394
Quercitrin 395
Aesculin 396
Amygdalin . . . . . —
Convolvulin (Rhodeoretin) 397
Jalappin 398

VIII. Chromogene und Farbstoffe 400
Flechtenstoffe 401
Alphaorsellsäure 402
Betaorsellsäure 403
Erythrinsäure . . . . . —
Evernsäure 404
Orcin . . . . . —
Orseille und Lackmus 405
Usminsäure 406
Cetrarsäure . . . . . —
Chrysophansäure 407
Farbstoffe des Krapps . . . . . —
Ruberythrinsäure . . . . . —
Alizarin (Lizarinsäure) 408
Purpurin . . . . . —
Weitere Farbstoffe 410
Haematoxylin . . . . . —
Gentianin . . . . . —
Santalin 411
Euxanthin . . . . . —
Carthamin 412
Carminsäure . . . . . —
Indigo 413
Indigblau 414
Indigo-Schwefelsäuren 415
Indigweiss 416
Weitere Verwandlungen des Indigblaus 417
Isatinamide 419

Seite
Verwandlungen des Indigblaus durch Alkalien . . . 421
Chlorophyll oder Blattgrün 422

IX. Indifferente krystallisirbare Stoffe 424

Athamanthin . . . . . —
Peucedanin 425
Pikrotoxin . . . . . —
Antiarin . . . . . —
Cantharidin . . . . . —
Aloin 426
Olivil 427
Columbin . . . . . —
Santonin . . . . . —
Apiin 428
Glycirrhyzin . . . . . —

X. Aetherische Oele 430

Kohlenwasserstoffe 431
Camphene 432
Terpentinöl . . . . . —
Terpin 433
Chlorwasserstoffsaures Terpentinöl . . . . . —
Tereben 435
Citren oder Citronenöl 436
Bergamottöl und Pomeranzenöl . . . . . —
Copaivaöl . . . . . —
Templinöl 437
Wachholderbeeröl . . . . . —
Kautschin . . . . . —
Petrolen . . . . . —
Andere Kohlenwasserstoffe . . . . . —
Rosenöl 438
Steinöl . . . . . —
Naphtalin . . . . . —
Umwandlungsproducte des Naphtalins 439
Sauerstoffhaltige ätherische Oele 444
Gewöhnlicher Camphor 445
Borneoamphor 447
Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl 448
Cumarin . . . . . —
Römisch-Kümmelöl 449
Römisch-Camillenöl 450
Thymianöl 451
Furfurol . . . . . —
Schwefelhaltige ätherische Oele 452
Knoblauchöl und Senföl . . . . . —

Seite

XI. Harze, Balsame 453

Terpentin 454
Copaivaharz 456
Perubalsam . . . . . —
Storax 457
Tolubalsam . . . . . —
Benzoëharz . . . . . —
Guajacharz 458
Copal, Elemiharz . . . . . —
Mastix 459
Gummilack . . . . . —
Asa foetida 460
Kautschuk, Gutta Percha . . . . . —
Fossile Harze 461

XII. Thierstoffe 464

Harnsäure und Zersetzungsproducte derselben . —

Harnsäure . . . . . —
Verwandlungen der Harnsäure 466
Alloxan und Umwandlungsproducte desselben . . . —
Allantoin 469

Gallenstoffe 470

Cholsäure (Glycocholsäure) 471
Choleïnsäure (Taurocholsäure) . . . . . 471 u. 473
Hyocholsäure 474
Hyocholeïnsäure . . . . . —
Lithofellinsäure 475
Oxydationsproducte der Gallensäuren mit Salpetersäure —
Cholesterin 477
Gallenfarbstoffe 478

Leimgebende Stoffe 479

Knochenleim . . . . . —
Chondrin (Knorpelleim) 481

Eiweissartige Stoffe (Proteïnstoffe) 482

Albumin und verwandte Stoffe . . . . . —
Albumin der Eier (Eiweiss) 484
Albumin des Blutes 485
Albumin des Eigelbs (Vitellin) 486
Globulin (Krystallin) . . . . . —
Hämatokrystallin 488
Blutfarbstoff (Hämatin) 489
Hämatoidin 490
Fibrin und ähnliche Stoffe . . . . . —
Fibrin des Blutes (Blutfaserstoff) . . . . . —
Fleischfibrin (Muskelfaserstoff) 492
Inosinsäure 493

Seite
Casein 493
Milch der Säugethiere 495
Eiweissartige Pflanzenstoffe 496
Pflanzenalbumin . . . . . —
Pflanzenfibrin . . . . . —
Pflanzenleim (Gliadin) 497
Pflanzencaseïn (Legumin) . . . . . —
Zersetzungen der eiweissartigen Stoffe 498
Protein . . . . . —
Tyrosin 499
Xanthoproteinsäure 500
Emulsin, Diastase, Hefe 501
Emulsin oder Synaptase 502
Diastase 503
Hefe . . . . . —
Isolirt stehende Thierstoffe 506
Cerebrinsäure . . . . . —
Horn, Haare, Epidermis 507
Chitin 508
Schleimstoff . . . . . —

Einleitung.

1. Unterscheidung der organischen von den unorganischen Stoffen. Die organische Chemie beschäftigt sich mit den in Pflanzen und Thieren vorkommenden Stoffen, sowie mit den daraus darstellbaren Producten, in so weit sie noch mit den ursprünglichen in ihrer Zusammensetzung Aehnlichkeit zeigen. Es ist in der Natur begründet, dass von den höchst zusammengesetzten Thier- und Pflanzenstoffen bis zu den einfachsten unorganischen Stoffen eine ununterbrochene Stufenleiter sich in der Art herstellen lässt, dass jedes Glied dem vorhergehenden und dem folgenden in manchen Beziehungen ähnlich ist, und es bleibt mithin der Willkür des Chemikers überlassen, wohin er die Grenze zwischen organischen und unorganischen Stoffen setzen will. Wir finden demgemäss auch keine Uebereinstimmung zwischen den Ansichten verschiedener Chemiker, und ein und derselbe Stoff, der in der Stufenfolge der Grenze nahe steht, wird von dem Einen zu den organischen, von dem Anderen schon zu den unorganischen Körpern gerechnet, während für die höher liegenden keine Meinungsverschiedenheit besteht.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff unter ihren Bestandtheilen; der Kohlenstoff ist aber nicht unmittelbar mit allen übrigen Elementen in der organischen Verbindung vereinigt, sondern er bildet zunächst mit einem oder mehreren einfachen Stoffen einen zusammengesetzten Körper, der die Rolle eines Elementes übernimmt, und die Fähigkeit besitzt, sich mit anderen Elementen zu vereinigen, weshalb dieser nähere Bestandtheil den Namen zusammengesetztes Radical erhalten hat. Während demnach in den unorganischen Stoffen sich ein Element mit einem anderen vereint und die daraus hervorgehende Verbindung sich wieder mit einer entsprechend zusammengesetz-

ten Verbindung zu vereinigen vermag, hat das in den organischen Stoffen enthaltene zusammengesetzte Radical die Eigenschaft, sich mit einzelnen Elementen, aber nicht mit Verbindungen höherer Ordnung zu vereinigen. Die organische Chemie ist hiernach die Chemie der kohlenstoffhaltigen, zusammengesetzten Radicale. Die zusammengesetzten Radicale der unorganischen Stoffe, z. B. das Ammonium NH_4, welches dieselbe Rolle wie das Kalium spielt, verhalten sich den organischen Radicalen ähnlich, und sie bilden den Uebergang von den unorganischen zu den organischen Verbindungen.

Wir wollen an einigen Beispielen das Verhältniss der unorganischen und organischen Verbindungen näher beleuchten.

Das einfache Radical Kalium (K) vereinigt sich mit Sauerstoff (O) zu Kali (KO), mit Chlor, Jod u. s. w. zu Chlorkalium (KCl), Jodkalium (KJ) u. s. w., mit Schwefel zu Einfach-Schwefelkalium (KS), Zweifach-Schwefelkalium (KS_2) u. s. w.; diese Verbindungen besitzen das Vermögen, sich wieder mit anderen zusammengesetzten Stoffen zu vereinigen, wodurch Verbindungen höherer Ordnung entstehen. Das Kali verbindet sich mit Wasser zu Kalihydrat, KO.HO, mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali ($KO.SO_3$), mit Salpetersäure zu salpetersaurem Kali; das Schwefelkalium bildet mit der Schwefelwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KS.HS) u. s. w. Unter den organischen Verbindungen wiederholen sich ganz dieselben Verhältnisse. Es giebt ein organisches Radical C_4H_5, Aethyl genannt, welches wir durch das Zeichen $Ae = C_4H_5$ darstellen wollen, und dessen Verbindungen denen des Kaliums entsprechen. In folgender Tabelle stellen wir einige der correspondirenden Verbindungen beider Radicale neben einander.

KO Kali,	AeO Aethyloxyd (Aether),
KCl Chlorkalium,	AeCl Chloräthyl,
KJ Jodkalium,	AeJ Jodäthyl,
KS Einfach-Schwefelkalium,	AeS Einfach-Schwefeläthyl,
KS_2 Zweifach-Schwefelkalium,	AeS_2 Zweifach-Schwefeläthyl,
KO.HO Kalihydrat,	AeO.HO Aethyloxydhydrat,
$KO.NO_5$ salpetersaures Kali,	$AeO.NO_5$ salpetersaures Aethyloxyd,
$KO.SO_3$ schwefelsaures Kali,	$AeO.SO_3$ schwefelsaures Aethyloxyd,
KS.HS Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, u. s. w.	AeS.HS Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl u. s. w.

Man kennt jetzt eine Anzahl organischer Radicale im isolirten Zustand, aber die meisten sind noch nicht für sich dargestellt worden, und ihre Existenz hat man nur daraus erschlossen, dass man eine und dieselbe Gruppe von Atomen (das Radical) ungeändert aus einer Verbindung in eine andere überführen konnte, oder auch dadurch, dass man mehrere Verbindungsstufen derselben Atomgruppe (Radical) darzustellen vermochte. Wenn man in einem organischen Körper eine und dieselbe Atomgruppe aus der Verbindung mit Sauerstoff in andere Verbindungen, z. B. mit Chlor, Brom, Jod oder Schwefel überführen kann, so nimmt man diese Atomgruppe als das gemeinschaftliche Radical dieser verschiedenen Verbindungen an, auch wenn man sie nicht für sich darstellen kann, ähnlich wie man die Existenz des Fluors erkannt hat, lange ehe man dieses Element für sich darstellte, weil ein und derselbe Körper aus einer Verbindung (z. B. mit Calcium) in andere (z. B. mit Wasserstoff, Kalium etc.) übergeführt werden kann.

2. Die organischen Körper sind nicht immer bloss Verbindungen zusammengesetzter Radicale mit Elementen, sondern häufig sind in ihnen mehrere zusammengesetzte Radicale enthalten. Es kommen hierbei eigenthümliche, von denen der unorganischen Verbindungen abweichende Verhältnisse vor. Wenn sich eine Säure mit einem basischen Metalloxyd vereinigt, so verliert sie ihr Sättigungsvermögen, und die sauren und basischen Eigenschaften der zwei Körper heben sich gegenseitig auf. Unter den organischen Stoffen wiederholen sich dieselben Verhältnisse; es giebt organische Stoffe, welche sich wie Säuren verhalten, andere besitzen den Charakter der Basen, oder sie sind endlich indifferenter Natur. Die organischen Säuren vereinigen sich mit unorganischen oder organischen Basen unter Aufhebung ihres Sättigungsvermögens, und die organischen Basen vereinigen sich mit unorganischen oder organischen Säuren zu wahren Salzen. Aber es giebt unter den organischen Verbindungen noch eigenthümliche, welche man gepaarte Verbindungen nennt. In den gepaarten Verbindungen der Säuren hat die Säure nicht ihr Sättigungsvermögen verloren, aber sie hat neue Eigenschaften angenommen, und der mit ihr verbundene Stoff, welcher den Namen Paarling führt, folgt der Säure in alle Verbindungen. Beide Stoffe sind innig gebunden und lassen sich durch die doppelte Zersetzung nicht wie Salze trennen. Nicht nur Säuren, sondern auch Basen zeigen diese Verbindungsweise. Die höher zusammengesetzten organischen Substanzen sind fast alle gepaarte

Verbindungen, welche sich oft nur durch Einwirkung kräftiger Mittel trennen lassen.

Bestandtheile der organischen Stoffe.

3. Die organischen Stoffe enthalten, wie angeführt, sämmtlich Kohlenstoff; die meisten auch Wasserstoff, sehr viele ausserdem Sauerstoff. Nur eine kleine Anzahl organischer Körper enthält neben Kohlenstoff nur Stickstoff, weit mehrere dazu noch Wasserstoff, oder Wasserstoff und Sauerstoff. Viele Stoffe des Thier- und Pflanzenreichs bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; in die organische Verbindung kann der Chemiker ausserdem Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Zink, Wismuth, Quecksilber u. s. w. eintreten machen, und es steht zu erwarten, dass alle Elemente als Bestandtheile der organischen Verbindungen eingeführt werden können.

Die gewöhnlichen organischen Stoffe sind also in folgender Weise zusammengesetzt:

Kohlenstoff Wasserstoff	Kohlenstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Stickstoff
Kohlenstoff Wasserstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Sauerstoff Stickstoff	Kohlenstoff Stickstoff Wasserstoff
Kohlenstoff Wasserstoff Stickstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Wasserstoff Stickstoff Sauerstoff Schwefel	

Organische Elementaranalyse.

4. Die Ermittelung der Zusammensetzung der organischen Körper ist eine der wesentlichsten Bedingungen zur genauen Kenntniss derselben, und erst seitdem man derselben einen grösseren Werth beilegte und gute Methoden kennen lernte, hat die organische Chemie rasche Fortschritte gemacht. Bevor man zur Bestimmung des Mengenverhältnisses schreitet, in welchem irgend ein Element in einer Verbindung enthalten ist, muss man wissen, welche verschiedenen Elemente in dem organischen Körper ent-

halten sind, da die Methode der Analyse, je nach den vorhandenen Elementen, oft eine Abänderung erleiden muss. Das Erste, worauf man bei der Bestimmung der Zusammensetzung sein Augenmerk richten muss, ist daher die Aufsuchung der vorhandenen Elemente, oder die qualitative Analyse. Bei den in der Natur vorkommenden Stoffen hat man auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, sowie auf die beim Verbrennen zurückbleibenden Mineralbestandtheile (Asche) zu prüfen, und bei den künstlich dargestellten Stoffen ausserdem auf das Vorhandensein von Chlor, Brom, Jod, Selen etc. Rücksicht zu nehmen. Wir wollen in dem Folgenden die Prüfung auf das Vorhandensein dieser Stoffe näher beschreiben.

Prüfung auf Kohlenstoff.

5. Alle organischen Körper geben beim Verbrennen mit Sauerstoff Kohlensäure; mischt man daher solche mit Kupferoxyd und erhitzt sie zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche leicht daran erkannt wird, dass sie, in Kalkwasser geleitet, einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk bewirkt.

Prüfung auf Wasserstoff.

6. Ein Gehalt an Wasserstoff giebt sich stets dadurch zu erkennen, dass die trockne organische Substanz beim Verbrennen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt. Oft entwickelt sich schon beim Glühen des organischen Stoffes für sich Wasser.

Prüfung auf Stickstoff.

7. Die meisten stickstoffhaltigen organischen Stoffe entwickeln beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre einen Geruch nach verbrannten Federn; die hierbei entweichenden Dämpfe enthalten Ammoniak, dessen Gegenwart man leicht daran erkennt, dass ein mit Lackmus gefärbtes, durch Säuren geröthetes feuchtes Papier beim Einbringen in den beim Erhitzen entweichenden Dampf wieder blau gefärbt wird. Nähert man der Glasröhre, in welcher das Erhitzen stattfand, einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, so entstehen Nebel von Salmiak.

Besser noch verfährt man bei der Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff in der Weise, dass man die organische Substanz

nicht für sich, sondern gemengt mit Kali- oder Kalkhydrat erhitzt. Manche stickstoffhaltige organische Substanzen entwickeln nämlich beim Glühen für sich neben Ammoniak auch flüchtige Säuren, welche sich mit dem Ammoniak verbinden und die Reaction desselben auf Lackmus oder Chlorwasserstoffsäure aufheben. Beim Erhitzen mit Kali- oder Kalkhydrat werden die flüchtigen Säuren zurückgehalten, in stärkerer Hitze oft völlig zerstört, und das Ammoniak entweicht in freiem Zustande, so dass es sich leicht erkennen lässt.

Einen kleinen Gehalt an Stickstoff erkennt man am leichtesten in folgender Weise. Man mischt den organischen Stoff mit ein wenig Kalium und erhitzt in einem Proberöhrchen, wobei gewöhnlich eine schwache Verpuffung eintritt. Die geglühte Masse behandelt man mit Wasser, kocht die Lösung mit etwas Eisenvitriol und macht sie hierauf mit Schwefelsäure schwach sauer. Das Kalium bildet mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen immer Cyankalium, und dieses verwandelt sich mit der Eisenoxydullösung in Ferrocyankalium, das mit dem stets gebildeten Eisenoxyd in saurer Lösung Berlinerblau abscheidet. Ein blauer Niederschlag, der hierbei entsteht, zeigt daher die Gegenwart von Stickstoff in der geprüften Substanz an.

Prüfung auf Schwefel.

8. Das sicherste Mittel, um einen Gehalt an Schwefel in einer organischen Substanz nachzuweisen, ist die Verbrennung derselben mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter, wobei der Schwefel auf Kosten des Sauerstoffs im Salpeter vollständig in Schwefelsäure übergeht. Löst man daher die durch Glühen weiss gewordene Mischung im Wasser auf, macht sie durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure sauer und setzt Chlorbarium zu, so entsteht ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, im Falle die untersuchte Substanz Schwefel enthielt.

Viele schwefelhaltige Stoffe (aber nicht alle) geben schon beim Erhitzen mit etwas Kalihydrat auf einem Silberblech (wozu man eine blanke Silbermünze nehmen kann) durch Bildung von schwarzem Schwefelsilber einen Gehalt an Schwefel zu erkennen.

Prüfung auf Phosphor.

9. Beim Verbrennen phosphorhaltiger organischer Substanzen mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter

geht der Phosphor in Phosphorsäure über, die mit dem Kali in Verbindung tritt. Löst man die geglühte Masse in Wasser auf, neutralisirt sie mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt sie hierauf mit überschüssigem Ammoniak und einer mit so viel Salmiak gemischten Lösung von schwefelsaurer Magnesia, dass letztere durch Ammoniak nicht getrübt wird, so giebt sich die Gegenwart von Phosphorsäure durch einen weissen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia zu erkennen.

Prüfung auf Chlor, Brom, Jod.

10. Die chlorhaltigen organischen Substanzen, in ihren Lösungen mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, geben in der Regel keinen Niederschlag von Chlorsilber. In ähnlicher Weise verhalten sich meistens die brom- oder jodhaltigen Stoffe. Um eine organische Substanz auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man dieselbe mit Kalk (wobei Chlor-, Brom-, oder Jodcalcium entsteht), löst die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure auf und versetzt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd. Ein Gehalt an Chlor, Brom oder Jod giebt sich durch einen käsigen Niederschlag zu erkennen, und man kann nun auf die gewöhnliche Weise leicht sehen, welcher von diesen Stoffen in dem Niederschlag enthalten ist.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Prüfung auf andere Elemente. Im Allgemeinen zerstört man die organische Verbindung und untersucht die dabei entstehenden unorganischen Producte. Einen Gehalt an Sauerstoff kann man nicht immer unmittelbar auffinden, und es bedarf oft der quantitativen Analyse, um das Vorhandensein desselben zu erkennen.

Quantitative Elementaranalyse.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

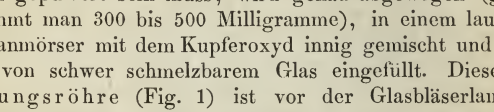
11. Die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, welche in einer organischen Substanz enthalten ist, wird immer gleichzeitig und in einer Operation bestimmt. Man verbrennt eine abgewogene Menge der organischen Substanz, verwandelt hierdurch den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser, und fängt beide, ohne etwas davon zu verlieren, in Apparaten auf, deren Gewicht bekannt ist, so dass durch die Gewichts-

zunahme die Menge der entstandenen Kohlensäure und des Wassers gefunden wird.

Als Verbrennungsmittel wendet man gewöhnlich Kupferoxyd an, welches man am besten durch Glühen aus salpetersaurem Kupferoxyd darstellt. Das Kupferoxyd giebt seinen Sauerstoff beim Glühen an die organische Substanz ab, und wird zu metallischem Kupfer reducirt. Da es leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so muss es vor jeder Operation von Neuem ausgeglüht, und noch heiss in eine weite Glasröhre eingefüllt werden, die man hierauf mit einem Kork verschliesst. Man lässt es darin soweit erkalten, dass es mit der organischen Substanz, ohne diese zu verändern, gemischt werden kann.

Die zur Analyse bestimmte organische Substanz, welche vorher fein gepulvert sein muss, wird genau abgewogen (gewöhnlich nimmt man 300 bis 500 Milligramme), in einem lauwarmen Porcellanmörser mit dem Kupferoxyd innig gemischt und in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas eingefüllt. Diese Verbrennungsröhre (Fig. 1) ist vor der Glasbläserlampe am einen Ende in eine Spitze ausgezogen, hierauf gereinigt und

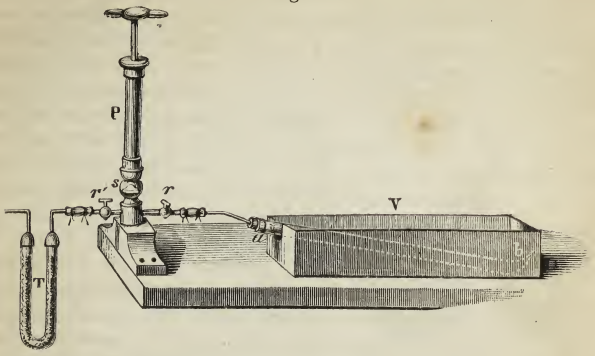
Fig. 1.



getrocknet worden. Das Ende bis *c* füllt man mit reinem Kupferoxyd an, hierauf folgt bis *b* die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd, und von da bis *a* das zum Ausspülen des Mörsers verwendete Kupferoxyd, und endlich füllt man die Röhre bis 1 Zoll vom Ende mit reinem Kupferoxyd an. Durch vorsichtiges Aufklopfen bewirkt man, dass der ganzen Länge der Röhre nach sich oben ein Canal bildet, durch welchen die Verbrennungsproducte entweichen können. Da während des Mischens im Mörser das Kupferoxyd und die organische Substanz aus der Luft Feuchtigkeit anziehen konnten, so muss man zur genauen Bestimmung des Wasserstoffs die aufgenommene Feuchtigkeit wieder entfernen. Man bringt daher die Verbrennungsröhre *ab* (Fig. 2) in Verbindung mit einer Handluftpumpe *P*, an deren andere Oeffnung eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre *T* angebracht ist. Um die Röhre zu erwärmen, umgiebt man sie mit warmem Sand, oder man legt sie in einen Kasten von Weissblech, den man mit heissem Wasser anfüllt. Pumpt man

die Röhre mittelst der Handluftpumpe wiederholt aus, und lässt jedesmal wieder Luft durch den Hahn r' eintreten, so entfernt

Fig. 2.



man rasch alle hygroskopische Feuchtigkeit. Die so vorbereitete Röhre wird in einen langen, aus Eisenblech verfertigten Verbrennungsofen (Fig. 3) gelegt, und mittelst eines wohl getrockneten Korks mit dem zur Aufnahme des Wassers bestimmten Chlorcalciumrohre luftdicht verbunden. Dieser Apparat besteht aus einer mit Chlorcalciumstücken gefüllten Glasröhre von untenstehender Form (Fig. 4), welche bei f mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen die Glasröhre g geht. Der Kork wird hierauf bei f mit Siegellack überzogen. Das Chlorcalciumrohr wird

Fig. 3.

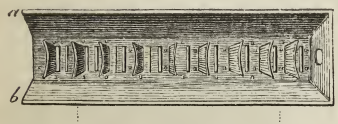


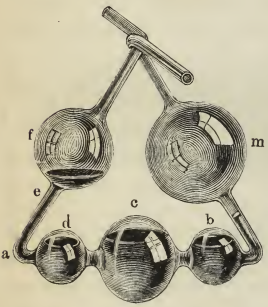
Fig. 4.

vor dem Versuch gewogen; das bei dem Verbrennen des organischen Stoffs gebildete Wasser scheidet sich zum Theil zwischen a und b tropfbarflüssig ab, und der übrige Theil wird von dem Chlorcalcium aufgenommen, so dass sämmtliches Wasser in der Röhre zurückbleibt und die durchstreichenden Gase vollkommen getrocknet austreten. Nach beendigter Verbrennung wird das

Chlorcalciumrohr abermals gewogen; die Gewichtszunahme desselben drückt die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers aus.

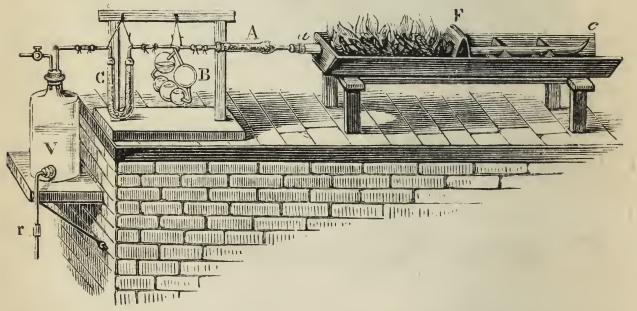
Die bei der Verbrennung der organischen Substanz mit Kupferoxyd gebildete Kohlensäure geht durch das Chlorcalciumrohr und wird von Kalilauge (von 1,27 specif. Gewicht) in einem Liebig'schen Kaliapparat (Fig. 5) aufgenommen. Dieser Apparat ist durch ein Kautschukrohr mit der Chlorcalciumröhre verbunden. Das Gas tritt zuerst in die Kugel *m* ein und verdrängt daraus die Kalilauge, geht hierauf in einzelnen Blasen durch die Kugeln *b*, *c*, *d*, und ist dabei genöthigt, längere Zeit mit der Kalilauge in Berührung zu bleiben, so dass sämmtliche Kohlensäure entzogen wird, und nur Stickstoff und Sauerstoff treten durch die Röhre *e* in die Kugel *f* und hieraus in die Luft.

Fig. 5.



Hat man diese Apparate vorgerichtet und in der in Fig. 6 dargestellten Weise verbunden, so kann man noch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre *C* anbrin-

Fig. 6.



gen und hiermit einen Aspirator *V* verbinden; am einfachsten ist es, diese Apparate wegzulassen. Den vorderen Theil der Verbrennungsröhre umgiebt man hierauf mit glühenden Kohlen, schützt dabei die hinteren Theile vor der Wirkung der Hitze durch einen Schirm *F*, und rückt denselben, wenn das Kupfer-

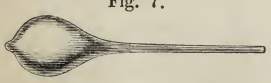
oxyd vorn glüht, allmälig nach hinten, so dass auch die Mischung der organischen Substanz mit dem Kupferoxyd zum Glühen kommt und verbrennt. Das Wasser verdichtet sich in dem Chlorcalciumrohre *A*, die Kohlensäure in dem Kaliapparat *B*, und wenn zuletzt die ganze Röhre rothglüht und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Man bricht hierauf die Spitze der Röhre bei *c* ab, entfernt die Kohlen von dem Ende der Röhre und saugt langsam Luft ein, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate zu leiten, worauf der Apparat auseinandergenommen und die Wägung ausgeführt wird.

Man verbindet zuweilen den Kaliapparat *B* noch mit einer U-förmigen Röhre *C* und einem Aspirator *V*. Die Röhre *C* ist mit Stücken von Kalihydrat gefüllt, welche die geringe Menge von Wasserdampf aufnehmen, die in der aus *B* entweichenden Luft enthalten ist. Sie wird daher mit dem Kaliapparat *B* zusammen gewogen. Der mit Wasser gefüllte Aspirator *V* erleichtert das Durchsaugen von Luft zu Ende des Versuchs. Während der Verbrennung ist der obere Hahn *r* geöffnet, so dass die Luft durch ihn entweichen kann. Nach der Verbrennung schliesst man *r* und öffnet den unteren Hahn *r'*, so dass Wasser ausfliesst, welches durch Luft ersetzt wird, die bei *c* eindringt und den ganzen Apparat durchströmt.

Da die Zusammensetzung der Kohlensäure bekannt ist (sie enthält 27,27 Proc. Kohlenstoff) und ebenso die des Wassers (es enthält 11,11 Proc. Wasserstoff), so lässt sich aus dem Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers leicht die Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen, welche in der zur Analyse verwendeten Menge der organischen Substanz enthalten ist.

12. Um in demselben Apparat flüchtige Flüssigkeiten zu analysiren, bringt man sie in vorher gewogene Glaskügelchen (Fig. 7), deren Spitze man hierauf zuschmilzt, worauf man durch abermalige Wägung die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Man füllt die Verbrennungsröhre etwa zum vierten Theil mit Kupferoxyd an, bringt das Kügelchen ein, nachdem man vorher die Spitze abgebrochen hat, und füllt endlich die ganze Röhre mit frisch ausgeglühtem, in einer verschlossenen Röhre erkaltetem Kupferoxyd an. Der Apparat wird wieder wie oben (Fig. 6) zusammengestellt, und nachdem die Röhre vorn zum Glühen erhitzt ist, erwärmt man

Fig. 7.



auch den Theil der Röhre, welcher das mit Flüssigkeit gefüllte Kügelchen enthält, so dass die Dämpfe der Flüssigkeit langsam über das glühende Kupferoxyd streichen und zu Kohlensäure und Wasser verbrennen.

Nicht flüchtige Flüssigkeiten, Fette und dergl. bringt man in einem nachenförmigen Glasgefäss in die Verbrennungsröhre, vertheilt die Flüssigkeit längs der Wand der Röhre und füllt diese hierauf mit Kupferoxyd an.

13. Das oben beschriebene Verfahren lässt sich bei der Analyse der meisten organischen Stoffe anwenden, doch ist man in manchen Fällen genöthigt, einige Aenderungen eintreten zu lassen. Es giebt einige organische Substanzen, welche mit Kupferoxyd nur schwierig vollständig verbrennen, weil sie nicht innig mit demselben sich mischen lassen, oder beim Erhitzen viel Kohle abscheiden, die nicht mit einer zur Verbrennung genügenden Menge von Kupferoxyd in unmittelbare Berührung kommt. Solche schwerverbrennliche Stoffe verbrennt man gewöhnlich mit chromsaurem Bleioxyd. Der durch Fällen von saurem chromsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd erhaltene Niederschlag wird gut ausgewaschen, getrocknet und in der Glühhitze geschmolzen. Man pulvert das chromsaure Bleioxyd und erhitzt es unmittelbar vor dem Gebrauch in einer Porcellanschale über der Spirituslampe, und mischt es wie das Kupferoxyd mit der organischen Substanz. Es enthält im gleichen Volum mehr Sauerstoff als das Kupferoxyd, schmilzt beim Erhitzen und entwickelt in starker Glühhitze Sauerstoffgas, wodurch alle abgeschiedene Kohle verbrennt. Das chromsaure Bleioxyd verwandelt sich beim Glühen mit Kohle in Chromoxyd und metallisches Blei.

Häufig bringt man auch in das zugeschmolzene Ende der Verbrennungsröhre etwas chlorsaures Kali, welches zuletzt erhitzt wird und dabei Sauerstoff entwickelt, wodurch alle ausgeschiedene Kohle verbrennt.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen oft Stickstoffoxydgas, welches mit Luft gemengt von der Kalilauge aufgenommen wird und das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Bei stickstoffhaltigen Substanzen bringt man daher in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrom vorher mit einer rein metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickstoffoxydgas und macht den Stickstoff frei.

Bestimmung des Stickstoffs.

14. Es giebt hauptsächlich zwei Methoden, nach welchen man den in organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoff bestimmt. Entweder isolirt man den Stickstoff und bestimmt das Volum des erhaltenen Stickstoffgases, oder man führt den Stickstoff in Ammoniak über, dessen Menge man durch Wägen des daraus erhaltenen Platinsalmiaks ermittelt. In beiden Fällen lassen sich viele Abänderungen an dem Verfahren anbringen, und wir wollen nur zwei Methoden beschreiben, welche vorzugsweise angewendet werden.

15. Bestimmung des Stickstoffs dem Volum nach. Man erhält den in einer organischen Verbindung enthaltenen Stickstoff stets in Gasform, wenn man die organische Substanz mit Kupferoxyd verbrennt, und die gasförmigen Producte über glühendes Kupfer leitet, um beigemengtes Stickstoffoxydgas zu zerstören; der Wasserdampf verdichtet sich zu tropfbar flüssigem Wasser und die Kohlensäure entfernt man durch Kalilauge. Die einzige Schwierigkeit, die man zu überwinden hat, ist die Abhaltung von atmosphärischer Luft, und dies bewirkt man am besten durch einen Strom von Kohlensäure, den man durch den ganzen Apparat leitet. Man verfährt daher in folgender Weise.

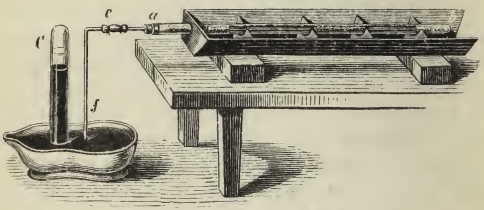
Man bringt in eine am einen Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre *af* (Fig. 8) von etwa 3 Fuss Länge, 30 Gramme zweifach-kohlensaures Natron, *ab*, davor eine Schicht, *bc*, Kupferoxyd, worauf man die mit viel Kupferoxyd gemischte und vorher abgewogene Menge der zu analysirenden Substanz in die Röhre einfüllt, *cd*, welche die Röhre höchstens bis zur Hälfte anfüllen darf. Vor diese Mischung bringt man wieder eine Schicht, *de*, reines Kupferoxyd und füllt hierauf die Röhre bis *f* mit Kupferdrehspänen von rein metallischer Oberfläche an.

Fig. 8.

Die so vorgerichtete Röhre *ab* (Fig. 9 a. f. S.) legt man in einen Verbrennungsofen, befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korks eine gebogene Röhre *cf* und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das zweifachkohlensaure Natron bei *b* durch einige glühende Kohlen, und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Bla-

sen durch das Quecksilber streicht. Wenn eine für sich gesammelte Probe des austretenden Gases von Kalilauge vollständig absorbirt wird, bringt man eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasglocke *C*, in welche man 50 bis 60 Cubikcentimeter Kalilauge aufsteigen lässt, über die Mündung der Gasleitungsröhre, und erhitzt nun den vorderen Theil der Verbrennungsröhre durch Umgeben mit glühenden Kohlen. Ist in dieser Weise der vordere Theil der Röhre rothglühend, so erhitzt man, allmälig weiter

Fig. 9.



schreitend, auch die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd, sowie gleichzeitig die hinter derselben befindliche Schicht von reinem Kupferoxyd. Hat man zuletzt die ganze Mischung zum Glühen gebracht, so ist alle organische Substanz verbrannt, und man muss nun wieder die hierbei entstandenen Gase, Kohlensäure und Stickstoff, vollständig aus der Röhre in die Glocke treiben, weshalb man den noch unzersetzten Theil des zweifach-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgiebt, so dass abermals ein Strom von Kohlensäure sich entwickelt.

Die Kohlensäure, sowohl die bei der Verbrennung gebildete, als auch die aus dem zweifach-kohlensauren Natron entwickelte, wird von der Kalilauge in der Glocke absorbirt, so dass nur das Stickstoffgas übrig bleibt, dessen Menge man misst. Zu diesem Zweck bringt man die Glocke in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber niedersinkt und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser und lässt die Glocke einige Stunden stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben. Man misst hierauf die Menge des Gases, bemerkt die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, womit man die nöthigen Angaben hat, um die Gewichtsmenge des erhaltenen Stickstoffs berechnen zu können. Bedeutet nämlich *V* das gemessene Volum des Stick-

stoffgases in Cubikcentimetern, b den Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers nach der 100theiligen Scala, w die Spannung des Wasserdampfes für die Temperatur t in Millimetern ausgedrückt, so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffgases in Grammen

$$= \frac{V.(b-w)}{760.(1+0{,}00367\ t)} \times 0{,}0012562.$$

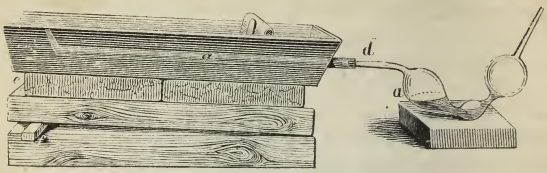
16. Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak. Die meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen entwickeln beim Glühen mit Alkalihydraten sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak. Der hierzu nothwendige Wasserstoff wird entweder von der organischen Substanz selbst geliefert, oder von dem Hydratwasser des Alkalis, dessen Sauerstoff einen Theil des Kohlenstoffs oxydirt. Statt der reinen Alkalien eignet sich zur Anwendung besser eine Mischung von Kalkhydrat mit Natronhydrat, welche man erhält, wenn man in eine concentrirte Natronlauge etwa doppelt so viel Aetzkalk einträgt, als die Lösung Natronhydrat enthält, und das überschüssige Wasser durch schwaches Glühen in hessischen Tiegeln entfernt. Das hierdurch erhaltene Gemenge von Kalk und Natronhydrat, der sogenannte Natronkalk, wird gepulvert und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Er hat vor reinen Alkalihydraten den Vorzug, dass er in der Glühhitze nicht schmilzt und die Röhren daher weniger angreift. Das Ammoniak wird in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und in Verbindung mit Platinchlorid gesammelt und gewogen.

Die Ausführung der Analyse geschieht zweckmässig in folgender Weise. Man wägt die zu analysirende, vorher fein gepulverte Substanz genau ab, vermischt sie mit der 6- bis 10fachen Menge Natronkalk in einem lauwarmen Mischungsmörser, bringt das Gemenge in eine Verbrennungsröhre, ähnlich den bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung angewendeten, spült den Mörser mit Natronkalk aus, und füllt damit die Röhre fast vollständig an. Vor die Mischung bringt man noch einen lockeren Pfropf von ausgeglühtem Asbest, welcher verhindert, dass von dem leichtem Natronkalk Theile durch den Gasstrom übergerissen werden. An das offene Ende der Verbrennungsröhre befestigt man luftdicht einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefüllten Kugelapparat, durch welchen die Gase streichen und worin das Ammoniak zurückgehalten wird. Die Röhre a wird in

dem Verbrennungsofen (Fig. 10) erhitzt. Man umgiebt zuerst den vorderen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen und schützt

Fig. 10.



dabei die Mischung durch den Schirm *g* vor der Einwirkung der Hitze. Ist die Röhre vorn völlig glühend, so rückt man den Schirm allmälig nach hinten, bis die ganze Röhre rothglüht. Meistens entwickelt sich hierbei neben Ammoniak auch freies Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoff, während die Kohlensäure von dem Natron zurückgehalten wird. Nach beendigter Verbrennung, wobei die anfangs geschwärzte Masse wieder ganz weiss geworden sein muss, bricht man die Spitze der Verbrennungsröhre ab, und saugt etwas Luft durch den Apparat, um sämmtliches Ammoniak in das zur Aufnahme desselben bestimmte Gefäss zu leiten. Man nimmt nun den Kugelapparat ab, giesst die Flüssigkeit in eine Porcellanschale und spült den Apparat mit Wasser aus. Die Flüssigkeit wird mit Zweifach-Chlorplatin versetzt und im Wasserbad eingedampft.

Der Rückstand enthält neben Chlorplatinammonium (Platinsalmiak) das überschüssig zugesetzte Zweifach-Chlorplatin; man versetzt ihn mit einer Mischung von Alkohol und Aether, worin das Zweifach-Chlorplatin sich löst, der Platinsalmiak aber vollkommen unlöslich ist, so dass er auf einem Filter damit ausgewaschen werden kann. Hat man das Filter vorher gewogen, so trocknet man den Platinsalmiak bei 100° und wägt ihn mit dem Filter. 100 Thle. Chlorplatinammonium enthalten 7,624 Thle. Ammoniak oder 6,28 Thle. Stickstoff. Man kann auch den Platinsalmiak glühen und das hinterbleibende Platin wägen. 1 Aeq. Platin entspricht 1 Aeq. Stickstoff, oder auf je 100 Thle. Platin sind 14,20 Thle. Stickstoff in der untersuchten Substanz vorhanden gewesen.

17. Die erste Methode lässt sich auf alle stickstoffhaltigen organischen Verbindungen anwenden; aber nicht in allen wird nach dem zweiten Verfahren sämmtlicher Stickstoff in der Form

von Ammoniak erhalten. Diejenigen künstlich dargestellten organischen Stoffe, welche Salpetersäure oder überhaupt ein Oxyd des Stickstoffs enthalten, verwandeln beim Glühen mit Natronkalk nur einen Theil des Stickstoffs in Ammoniak; sie lassen sich also nach der zweiten Methode nicht analysiren. Andere organische Stoffe, z. B. Indigo, entwickeln den Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk nicht als Ammoniak, sondern verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff in Form von organischen Basen. In letzterem Fall lässt sich indessen das zweite Verfahren doch anwenden, indem man jedoch nicht die Platinverbindung, sondern nur das beim Glühen hinterbleibende Platin wägt, weil in allen diesen Fällen der Niederschlag auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthält.

Bestimmung des Sauerstoffs.

18. Der Sauerstoffgehalt der organischen Stoffe wird immer auf indirectem Weg, durch den sogenannten Verlust bestimmt. Enthält eine organische Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so ermittelt man durch die Analyse den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet denselben auf 100 Gewichtstheile der organischen Substanz und nimmt das Fehlende für Sauerstoff an. In derselben Weise verfährt man mit der Bestimmung des Sauerstoffgehalts organischer Substanzen, welche ausserdem noch Stickstoff, Chlor u. s. w. enthalten; man bestimmt den procentischen Gehalt an allen Elementen, und ergänzt die Summe derselben auf 100 Gewichtstheile durch Hinzurechnung der erforderlichen Menge von Sauerstoff.

Wir wollen an einem Beispiel die Berechnung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts zeigen.

Bei der Verbrennung des Rohrzuckers mit Kupferoxyd geben 0,300 Grm. Substanz 0,463 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Da die Kohlensäure 27,27 Proc. Kohlenstoff, das Wasser 11,11 Proc. Wasserstoff enthält, so berechnet sich die procentische Zusammensetzung des Rohrzuckers nach obiger Analyse:

Kohlenstoff .	$\frac{0,463}{0,300} \times 27,27 =$		42,09
Wasserstoff .	$\frac{0,174}{0,300} \times 11,11 =$		6,44
		Summe	48,53
			51,47
Sauerstoff (Verlust)			100,00.

Bestimmung des Chlor-, Brom, Jod- und Schwefelgehalts.

19. Zur quantitativen Bestimmung der übrigen in organischen Verbindungen zuweilen vorkommenden Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w., verfährt man genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe angegeben ist, mit dem Unterschied, dass man eine abgewogene Menge des Stoffes anwendet, und die Menge der daraus enthaltenen Producte (schwefelsaurer Baryt, Chlor-, Brom-, Jodsilber) gleichfalls wägt.

Ermittelung der chemischen Formel der organischen Verbindungen.

20. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, wie man die procentische Zusammensetzung der organischen Stoffe ermittelt, und es handelt sich nun darum, diese durch eine chemische Formel darzustellen. Dividirt man die in einem gewissen Gewicht, z. B. in 100 Theilen, eines organischen Stoffes enthaltene Menge von Kohlenstoff durch das Aequivalent des Kohlenstoffs, die Menge des Wasserstoffs durch das Aequivalent des Wasserstoffs, die Menge des Sauerstoffs durch das Aequivalent des Sauerstoffs, so drücken, wie leicht einzusehen, die Quotienten das Verhältniss der Anzahl der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente aus, welche in dem organischen Stoff mit einander verbunden sind. Man hätte diese Verhältnisszahlen nur durch die einfachsten Zahlen darzustellen, um die Zusammensetzung des Körpers durch die einfachste chemische Formel ausgedrückt zu haben. Da aber die chemische Analyse, sowie überhaupt jede Messung und Wägung, eine gewisse Abweichung von der Wirklichkeit, oder einen sogenannten Fehler enthält, so kann eine solche chemische Formel noch als statthaft angenommen werden, auch wenn die daraus berechnete procentische Zusammensetzung nicht genau mit der durch den Versuch gefundenen übereinstimmt, vorausgesetzt, dass die Abweichung nicht grösser ist, als die Fehler bei guten Analysen, welche durch die Erfahrung auf 0,2 bis 0,3 Proc. für den Kohlenstoffgehalt, und 0,1 bis 0,2 Proc. für den Wasserstoffgehalt festgestellt sind.

21. Die chemische Formel eines Stoffes soll indessen mehr als der blosse Ausdruck der procentischen Zusammensetzung des-

selben sein; sie soll ausserdem aussprechen, wie viele Aequivalente der einzelnen Elemente in einem Aequivalent oder Molekül der Verbindung enthalten sind.

Die procentische Zusammensetzung der reinen Essigsäure lässt sich z. B. durch die Formel CHO darstellen; die Erfahrung hat aber gezeigt, dass die chemische Formel der Essigsäure das Vierfache des vorhergehenden procentischen Ausdrucks ist, nämlich: $C_4H_4O_4$, weil die hierdurch dargestellte Menge von Essigsäure sich mit 1 Aeq. Basis vereinigt.

Um daher die wirkliche chemische Formel eines Körpers zu finden, muss man ausser seiner procentischen Zusammensetzung noch das Gewicht des Aequivalents oder Moleküls desselben kennen, oder man muss auf irgend eine Weise ermitteln, wie viele Aequivalente Kohlenstoff (oder Wasserstoff, oder Sauerstoff) in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind, woraus sich das nach der procentischen Zusammensetzung berechnete Verhältniss der Elemente durch eine chemische Formel darstellen lässt. Die Analyse des Alkohols hat z. B. gezeigt, dass das Verhältniss der darin enthaltenen Elemente durch die Formel C_2H_3O dargestellt werden kann; durch andere Versuche hat sich aber ergeben, dass der Alkohol 4 Aeq. Kohlenstoff enthält, wonach obige Formel verdoppelt werden muss, so dass die wahre chemische Formel des Alkohols $C_4H_6O_2$ ist.

22. Die organischen Stoffe besitzen theils den Charakter von Säuren, theils von Basen, theils sind sie indifferenter Natur. Man hat daher, je nach der Natur des zu untersuchenden Stoffes, verschiedene Wege zur Bestimmung des Aequivalents derselben einzuschlagen.

Um das Aequivalent einer Säure zu bestimmen, sucht man ein neutrales Salz derselben darzustellen, und ermittelt die mit 1 Aeq. der Basis verbundene Menge des organischen Stoffes, welche das Aequivalent der Säure ausdrückt. Hierzu eignen sich besonders die Silbersalze, weil sie in der Regel wasserfrei sind und keinen Ueberschuss von Basis enthalten. Man verbrennt in einem Porcellantiegel eine getrocknete und genau abgewogene Menge des Silbersalzes und bestimmt die Menge des hierbei hinterbleibenden reinen Silbers. Berechnet man hierauf die mit 1 Aeq. Silberoxyd (116 Gew.-Thle.) verbundene Menge der organischen Substanz, so drückt dieselbe 1 Aeq. der Säure aus; in dem Säurehydrat ist statt 1 Aeq. Silberoxyd 1 Aeq. Wasser enthalten. Hat man ferner durch die Elementaranalyse die procentische Zusammensetzung des Säurehydrats ermittelt, so berechnet man hierauf,

wie viel von den einzelnen Elementen in dem durch das Aequivalent des Säurehydrats ausgedrückten Gewicht enthalten ist, und erfährt durch Division mit dem Aequivalentgewicht der einzelnen Elemente die Anzahl der in dem Aequivalent der Verbindung enthaltenen Elementaräquivalente.

Wir wollen dies an einem Beispiel zeigen:

Durch die Verbrennung des Essigsäurehydrats mit Kupferoxyd hat man folgende Zusammensetzung dieser Säure gefunden *):

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,67
Sauerstoff	53,33
	100,00.

Dividirt man durch die dazu gehörigen Aequivalentgewichte der Elemente, so drücken die Quotienten das Verhältniss der in der Verbindung enthaltenen Anzahl der Elementaräquivalente aus:

Für den Kohlenstoff . . $\frac{40,00}{6} = 6,67,$

für den Wasserstoff . . $\frac{6,67}{1} = 6,67,$

für den Sauerstoff . . $\frac{53,33}{8} = 6,67.$

Diese Zahlen zeigen, dass die in dem Essigsäurehydrat enthaltene Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalenten in dem Verhältniss von 1 : 1 : 1 steht, oder dass die procentische Zusammensetzung der Essigsäure durch die Formel C H O dargestellt werden kann.

Stellt man das essigsaure Silberoxyd dar, und verbrennt eine abgewogene Menge desselben in einem Porcellantiegel, so findet man, dass dasselbe in 100 Theilen 64,67 Thle. Silber und mithin 69,46 Thle. Silberoxyd enthält. Die Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds ist daher:

Silberoxyd	69,46
Wasserfreie Essigsäure . . .	30,54
	100,00.

*) Wir nehmen hierbei an, um das Verständniss nicht unnöthig zu erschweren, dass die directe Analyse absolut genaue Resultate geliefert habe.

Berechnet man hieraus, wie viel wasserfreie Essigsäure mit 1 Aeq. oder 116 Gewichtstheilen Silberoxyd verbunden ist, so findet man:

$$69{,}46 : 116 = 30{,}54 : x = 51{,}0 \text{ Essigsäure.}$$

Das Aequivalent der wasserfreien Essigsäure wiegt also 51,0, und wenn man hierzu das Gewicht von 1 Aeq. Wasser (9 Gewichtstheile) addirt, so findet man das Aequivalent des Essigsäurehydrats $51{,}0 + 9 = 60{,}0$.

Berechnet man die Zusammensetzung des Essigsäurehydrats auf 60 Gewichtstheile, so findet man:

Kohlenstoff . .	$24 = 4 \times 6 = 4$	C,
Wasserstoff . .	$4 = 4 \times 1 = 4$	H,
Sauerstoff . .	$32 = 4 \times 8 = 4$	O.
	60.	

Die chemische Formel des Essigsäurehydrats ist hiernach $C_4 H_4 O_4$.

23. Um das Aequivalent einer Basis zu bestimmen, stellt man ein neutrales Salz derselben dar und analysirt es, indem man sowohl die Menge der Säure, als auch die Menge der in dem organischen Stoff enthaltenen Elementarbestandtheile ermittelt. Es ist hierauf leicht, die mit 1 Aequivalent der Säure verbundenen Mengen der einzelnen Bestandtheile zu berechnen, und durch Division mit den dazu gehörigen Aequivalentgewichten die Anzahl der Elementaräquivalente zu ermitteln.

Die Zusammensetzung der Salze der organischen Basen entspricht derjenigen der Ammoniaksalze. Die Salze der Sauerstoffsäuren enthalten stets auf 1 Aeq. der Säure noch 1 Aeq. Wasser, und in den Salzen der Wasserstoffsäuren ist 1 Aeq. der Wasserstoffsäure geradezu mit 1 Aeq. der Basis vereinigt, ohne dass eine Abscheidung von Wasser stattgefunden hat.

Wir wollen, um ein Beispiel anzuführen, die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Kreatinins berechnen. Durch die Analyse wurde folgende procentische Zusammensetzung dieses Salzes gefunden:

Kohlenstoff	32,11
Wasserstoff	5,35
Stickstoff	28,09
Sauerstoff	10,71
Chlor	23,74
	100,00.

Berechnet man diese Zusammensetzung auf 1 Aeq. oder 35,5 Gewichtstheile Chlor, so findet man:

Kohlenstoff . . .	48	= 8 × 6	= 8	C,
Wasserstoff. . .	8	= 8 × 1	= 8	H,
Stickstoff . . .	42	= 3 × 14	= 3	N,
Sauerstoff . . .	16	= 2 × 8	= 2	O,
Chlor	35,5	= 1 × 35,5	= 1	Cl.

Die chemische Formel des chlorwasserstoffsauren Kreatinins ist also: $C_8 H_8 N_3 O_2 Cl$, oder wenn man hiervon 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure, HCl, abzieht so findet man die Formel des Kreatinins: $C_8 H_7 N_3 O_2$, womit die directe Analyse des freien Kreatinins übereinstimmt; denn diese ergab folgende procentische Zusammensetzung:

	Aeq.	Berechnet.		Gefunden.
Kohlenstoff	8	48	42,48	42,48
Wasserstoff	7	7	6,19	6,19
Stickstoff	3	42	37,17	37,17
Sauerstoff	2	16	14,16	14,16
1 Aeq. Kreatinin		113	100,00	100,00.

Statt das chlorwasserstoffsaure Salz zu analysiren, kann man eben so gut das schwefelsaure oder salpetersaure Salz der Analyse unterwerfen, und die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Säure berechnen.

In vielen Fällen wendet man zur Bestimmung des Aequivalents der organischen Basen die Doppelsalze an, welche dieselben mit Zweifach-Chlorplatin bilden, und deren Zusammensetzung der des Chlorplatinammoniums, $NH_3 . HCl + PtCl_2$, entspricht, wenn man darin 1 Aeq. Ammoniak durch 1 Aeq. der organischen Basis ersetzt. Bestimmt man in demselben die Menge des Platins und berechnet hierauf die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Platin (98,6 Gewichtstheile), so hat man nur die Gewichte von 2 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure abzuziehen, um das Aequivalentgewicht der organischen Basis zu erhalten.

24. Da die indifferenten Stoffe keine Verbindungen eingehen, so muss man zur Bestimmung ihres Aequivalents einen anderen Weg einschlagen. Im Allgemeinen sucht man dieselben in mehrere andere Verbindungen von bekanntem Aequivalent zu zerlegen, oder man verwandelt sie durch Einwirkung verschiedener Reagentien in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Die Analyse des Essigäthers hat ergeben, dass die Zusam-

mensetzung desselben durch die Formel C_2H_2O ausgedrückt ist; bei der Behandlung desselben mit Kalilauge spaltet sich aber derselbe in gleiche Aequivalente Aethyloxydhydrat, $HO.C_4H_5O$, und Essigsäurehydrat, $HO . C_4H_3O_3$, und man ersieht hieraus, dass der Essigäther 8 Aeq. Kohlenstoff enthält; vervierfacht man daher obigen Ausdruck der Zusammensetzung des Essigäthers, so erhält man für das Aequivalent desselben die Formel:

$$4\,(C_2H_2O) = C_8H_8O_4 = C_4H_5O \,.\, C_4H_3O_3.$$

Die Analyse des Bittermandelöls ergab die durch die Formel C_7H_3O darstellbare Zusammensetzung; beim Stehen an der Luft nimmt das Bittermandelöl Sauerstoff auf, und verwandelt sich in Benzoësäure, deren Formel durch die Analyse ihrer Salze zu $C_{14}H_6O_4$ bestimmt wurde. Man sieht hieraus, dass obige Formel des Bittermandelöls verdoppelt werden muss:

$$2\,(C_7H_3O) = C_{14}H_6O_2;\; C_{14}H_6O_2 + 2O = C_{14}H_6O_4.$$

25. Es ist bekannt, dass die Volume der in Verbindung tretenden einfachen Gase unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss stehen, und dass ferner das Volum der entstehenden Verbindung, im gasförmigen Zustand, zu der Summe der in Verbindung getretenen Gase in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss steht. Dieses Gesetz findet nicht nur auf die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoffe Anwendung, sondern wahrscheinlich auf alle ohne Zersetzung flüchtigen Stoffe, wenn man sie bei so hohen Temperaturen untersucht, dass ihr Dampf, wenigstens annähernd, das Ausdehnungsverhältniss der permanenten Gase zeigt. Auch auf die organischen Verbindungen findet dieses Gesetz Anwendung. Das Aequivalent der meisten flüchtigen organischen Verbindungen wird im Dampfzustand durch 4 Volume dargestellt, wenn 1 Aeq. Sauerstoff 1 Volum einnimmt; eine kleinere Anzahl enthält in einem Aequivalent 2 Volume Dampf; andere Verhältnisse kommen nur selten vor.

Es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Dichtigkeit des Dampfes organischer Verbindungen kennen zu lernen, da man hierin ein Mittel besitzt, die Richtigkeit einer chemischen Formel zu controliren.

26. Die Dampfdichte eines Stoffes, oder das specif. Gewicht im Dampfzustand, ist das Verhältniss zwischen dem Gewicht eines gewissen Volums des Dampfes und dem Gewicht desselben Volums atmosphärischer Luft bei gleichem Druck und derselben

Temperatur. Das Gewicht P (in Grammen ausgedrückt) eines gewissen Volums V (in Cubikcentimetern angegeben) atmosphärischer Luft lässt sich leicht für jede Temperatur t, und jeden Druck b nach folgender Formel berechnen:

$$P = 0{,}0012932 \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t} \cdot \frac{b}{760} \cdot V.$$

Um die Dichtigkeit eines Dampfes zu bestimmen, handelt es sich nur darum, das Gewicht P' eines bekannten Volums V bei einer Temperatur t und dem Druck b zu ermitteln, um diese mit dem Gewicht P von atmosphärischer Luft vergleichen zu können.

Man wendet hierzu zwei verschiedene Methoden an; entweder misst man den Raum, welchen ein bekanntes Gewicht des Dampfes unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen einnimmt, oder man verdampft in einem Raum von bekanntem Inhalt und wägt die Menge des denselben füllenden Dampfes.

Fig. 11.

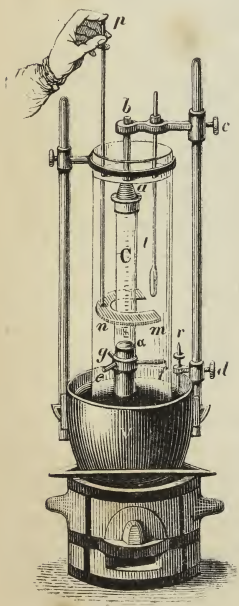


Fig. 12.

27. Um nach dem ersten Verfahren, welches sich indessen nur für unter 100° siedende Flüssigkeiten eignet, die Dichtigkeit eines Dampfes zu bestimmen, nimmt man einen nach Cubikcentimetern graduirten Glascylinder C (Fig. 11), den man gut getrocknet hat, füllt ihn mit trocknem Quecksilber an und kehrt ihn unter das in einer gusseisernen Wanne V befindliche Quecksilber um. Man füllt hierauf eine gewogene kleine Glaskugel (Fig. 12) mit der Flüssigkeit ganz an, deren Dampfdichte man bestimmen will, und wägt, nachdem man die Enden der Röhren zugeschmolzen hat, die Kugel wieder, wodurch man das Gewicht der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Die kleine Glaskugel lässt man in den Cylinder C aufsteigen, umgiebt hierauf denselben mit einem an beiden Enden offenen Glascylinder, den man mit Wasser anfüllt, und bringt die Röhre C durch den Halter ab und die drei Arme

efg in eine senkrechte Lage. Man erhitzt die eiserne Wanne über glühenden Kohlen; durch die Ausdehnung der eingeschlossenen Flüssigkeit zerbricht bald die Glaskugel, und bei hinreichend erhöhter Temperatur verwandelt sich die Flüssigkeit vollständig in Dampf, welcher das Quecksilber in dem Cylinder C niederdrückt. Man erhitzt so lange, bis das Wasser in der äusseren Hülle kocht, oder bis bei gehörig regulirtem Feuer das Thermometer t einige Zeit lang eine constante Temperatur anzeigt. Mit der Krücke pnm kann man das Wasser gehörig bewegen, so dass seine Temperatur gleichförmig ist. Hat man eine constante Temperatur erreicht, so bemerkt man genau den Theilstrich a (welcher dem bekannten Volum V entspricht), auf welchem das Quecksilber in dem Cylinder steht, und bringt die Spitze der Schraube r mit der Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne in Berührung, entfernt hierauf das Wasser und den äusseren Glascylinder, setzt endlich so viel Quecksilber zu, dass die Spitze der Schraube r wieder davon berührt wird, und bemerkt den Theilstrich des graduirten Cylinders, an welchem das Quecksilber aussen steht. Der Zwischenraum zwischen den beiden Theilstrichen giebt die Grösse (h) der Quecksilbersäule an, welche, zu der Spannung des Dampfes addirt, dem Luftdruck das Gleichgewicht hielt. Man erhält daher die Spannung des Dampfes, wenn man von dem Barometerstand b die Quecksilbersäule h abzieht. Man kennt also den Raum V, welchen ein gewisses Gewicht p der untersuchten Flüssigkeit bei der Temperatur t^0 und dem Druck $(b - h)$ im Dampfzustand einnimmt; derselbe Raum würde, mit Luft gefüllt, unter den nämlichen Druck- und Temperaturverhältnissen

$$= 0{,}0012932 \;.\; V \;.\; \frac{(b-h)}{(1+0{,}00367\;t)\;760}$$

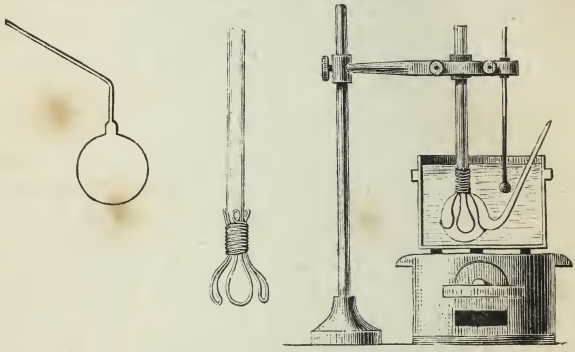
wiegen, und hieraus findet man die Dampfdichte

$$D = \frac{p \;.\; (1 + 0{,}00367\;t) \;.\; 760}{0{,}001293 \;.\; V \;.\; (b-h)}.$$

28. Die zweite Methode lässt sich auch für höhere Temperaturen und daher allgemeiner anwenden. Man wendet hierbei einen 400 bis 500 Cubikcentimeter fassenden Glasballon (Fig. 13 a.f.S.) an, den man in eine gebogene, aber offene Spitze ausgezogen hat. Derselbe wird im Inneren erst getrocknet, indem man ihn erwärmt und die Luft wiederholt auspumpt, hierauf bei einer gemessenen Temperatur t^0 gewogen, und endlich mit einer beliebigen Menge (etwa 10 Grammen) der zu untersuchenden Flüssig-

keit gefüllt. Der Ballon wird zweckmässig in dem in Fig. 14 dargestellten Halter befestigt, und in dem Apparate Fig. 15 in einer eisernen mit Oel gefüllten Wanne über Kohlenfeuer erhitzt. Das Thermometer ist an derselben Klemme befestigt und zeigt die Temperatur des Bades genau an. Man erhitzt über Kohlenfeuer so, dass nach einiger Zeit die Temperatur erreicht ist, in welcher man die Bestimmung der Dampfdichte vornehmen will, und erhält diese einige Zeit constant. Sobald der Siedepunkt der eingeschlossenen Flüssigkeit erreicht ist, verwandelt sich diese in Dampf, welcher die Luft vertreibt und zuletzt selbst zum Theil

Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.



entweicht. Mit einer kleinen Weingeistlampe erwärmt man die aus dem Oelbad hervorragende Spitze des Ballons und schmilzt sie hierauf mit der Löthrohrflamme zu. Man bemerkt die Temperatur t' des Oelbades hierbei und den Stand des Barometers b'. Man nimmt nun den Ballon aus dem Oelbade, reinigt ihn, wenn er erkaltet ist, und wägt ihn. Es handelt sich zunächst darum, den Rauminhalt des Ballons zu bestimmen, und zu sehen, ob in demselben keine Luft zurückgeblieben ist; man bricht daher die Spitze des Ballons unter Quecksilber ab, welches denselben ganz anfüllt, wenn alle Luft durch den Dampf ausgetrieben war; die Flüssigkeit, welche durch Condensation des Dampfes in dem Ballon enthalten ist, wird mit der Pipette herausgenommen und durch Quecksilber ersetzt. Hat man in dieser Weise den Ballon ganz mit Quecksilber gefüllt, so entleert man ihn in ein graduirtes Gefäss und misst die Menge desselben, wodurch man den Inhalt des Ballons bei der gewöhnlichen Temperatur erfährt.

Füllt sich bei dem Abbrechen der Spitze der Raum nicht

vollständig mit Quecksilber an, so hatte der Dampf nicht alle atmosphärische Luft entfernt; man lässt alsdann die zurückgebliebene Luft in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Röhre aufsteigen und misst sie. In diesem Falle muss man eine Correction an den Resultaten anbringen. Man hat also durch Wägung und Messung folgende Angaben erhalten:

P Gewicht in Grammen des mit Luft bei der Temperatur t und dem Barometerstand b gefüllten Ballons.

P' Gewicht in Grammen des mit Dampf bei der Temperatur t' und dem Barometerstand b' gefüllten Ballons.

V Rauminhalt des Ballons bei der Temperatur t.

Es berechnet sich hieraus zuerst das Gewicht p der atmosphärischen Luft in dem Ballon bei t Temperatur und b Druck zu

$$p = 0{,}0012932\ V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t} \cdot \frac{b}{760};$$

daher das Gewicht des Glases zu $P - p$. Das Gewicht des Dampfes ist daher: $P' - (P - p)$.

Da das Glas sich in der Wärme ausdehnt, so ist der Inhalt V' des Ballons bei der Temperatur t', wenn k den Ausdehnungscoëficienten des Glases darstellt, $V' = V(1 + k\,t')$.

Das Volum V' des untersuchten Dampfes bei der Temperatur t' und dem Barometerstand b' wiegt also $P' - (P - p)$; das Gewicht eines gleichen Volums atmosphärischer Luft beträgt:

$$0{,}0012932\ V(1 + k\,t') \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t'} \cdot \frac{b'}{760}$$

und die gesuchte Dampfdichte ist daher:

$$\frac{P - (P - p)}{0{,}0012932\ V(1 + k\,t') \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t'} \cdot \frac{b'}{760}}.$$

29. Um die durch den Versuch gefundene Dampfdichte mit der aus der Formel berechneten zu vergleichen, oder um das Verdichtungsverhältniss zu ermitteln, verfährt man in folgender Weise.

Die hypothetische Dampfdichte des Kohlenstoffs wird zu 0,8292 angenommen, wenn das Aequivalentvolum desselben im gasförmigen Zustand gleich 1 gesetzt wird. Zieht man nämlich

von der Dichtigkeit des Kohlenoxydgases	0,9674
die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffgases	0,5528

ab, so bleibt die halbe Dichtigkeit des Kohlenstoffgases 0,4146, wobei vorausgesetzt wird, dass das Kohlenoxydgas aus gleichen Volumen Kohlenstoff und Sauerstoff besteht.

Die Dichtigkeit des Sauerstoffgases ist 1,1056 und sein Aequivalent wird gleichfalls durch 1 Volum dargestellt. Die Dichtigkeit des Wasserstoffgases ist 0,0692, sein Aequivalent enthält 2 Volume. Wir wollen hiernach die theoretische Dampfdichte des Alkohols, $C_4 H_6 O_2$, berechnen:

4 Aeq.	Kohlenstoff	=	4 Vol.	Dampf	=	$4 \times 0{,}8292$	= 3,3168
6 »	Wasserstoff	=	12 »	»	=	$12 \times 0{,}0692$	= 0,8304
2 »	Sauerstoff	=	2 »	»	=	$2 \times 1{,}1056$	= 2,2112
1 Aeq.	Alkohol	=	4 Vol.				6,3584
1 Vol.	Alkoholdampf					$\frac{6{,}3584}{4}$	= 1,5896.

Die durch den Versuch gefundene Dampfdichte ist: 1,602 und weicht daher nur wenig von obiger Zahl ab. Diese Differenz rührt daher, dass alle derartigen Versuche einen gewissen Fehler mit sich bringen. In anderen Fällen muss man die Gewichtssumme der gasförmigen Aequivalentvolume aber nicht durch 4, sondern nur durch 2 dividiren, um eine der gefundenen Dampfdichte nahe kommende Zahl zu erhalten. In diesem Falle wird das Aequivalent der Verbindung durch 2 Volume Dampf dargestellt. Andere Chemiker verdoppeln in diesem Falle die chemische Formel und drücken die Aequivalente aller flüchtigen organischen Stoffe durch 4 Volume aus.

30. Empirische und rationelle Formel. Wir haben im Vorhergehenden gezeigt, in welcher Weise man die Anzahl der in einem Aequivalent einer organischen Verbindung enthaltenen Anzahl von Elementaräquivalenten ausfindig machen kann; die chemische Formel, welche man hierdurch findet, erhält den Namen empirische Formel. Es ist nun aber von Wichtigkeit, auch die Ordnungsweise der einzelnen Elemente in dem organischen Stoffe, in soweit man sie kennt, durch die Formel auszudrücken, also namentlich durch die Formel darzustellen, aus welchen näheren Verbindungen ein organischer Stoff zusammengesetzt gedacht wird. Die chemischen Formeln, durch welche dies geschieht, erhalten den Namen rationelle Formeln.

Die empirische Formel der Essigsäure haben wir oben als $C_4 H_4 O_4$ gefunden. Verbindet man die Essigsäure mit Metalloxyden, so tritt 1 Aequivalent Wasser aus, dessen Stelle von 1 Aequivalent des Metalloxyds eingenommen wird. Man kann also die Essigsäure als das Hydrat der Säure $C_4 H_3 O_3$ betrachten und ihr die rationelle Formel $HO.C_4 H_3 O_3$ geben. Aus anderen Gründen, die später deutlich werden, hat man angenom-

men, dass die Essigsäure die Radicale Acetyl ($C_4 H_3 O_2$) und Sauerstoff enthält, und man kann daher ihre rationelle Formel auch $HO.(C_4 H_3 O_2) O$ schreiben, wodurch man ausdrückt, dass die Essigsäure eine Verbindung von 1 Aeq. Acetyl ($C_4 H_3 O_2$) mit 1 Aeq. Sauerstoff ist, welche in der gewöhnlichen Säure noch mit 1 Aeq. Wasser verbunden ist.

Die rationelle Formel desselben organischen Körpers wird je nach den Ansichten der Chemiker über die Zusammensetzungsweise (Constitution) der organischen Stoffe oft verschieden geschrieben.

Constitution der organischen Stoffe.

31. Wir haben schon zu Anfang angeführt, dass man in den organischen Stoffen zusammengesetzte, kohlenstoffhaltige Radicale, sogenannte organische Radicale annimmt, und wir wollen jetzt die Theorien weiter entwickeln, welche man über die nähere Zusammensetzungsweise (Constitution) derselben aufgestellt hat.

Entsprechend der gangbaren Theorie über die Constitution der unorganischen Verbindungen nimmt man auch gewöhnlich die organischen Radicale in binären Verbindungen an, deren einer Bestandtheil das elektropositive Glied, der andere aber das elektronegative Glied bildet. Das Radical Aethyl, $C_4 H_5$, welches mit dem Kalium in seinen Verbindungsverhältnissen verglichen werden kann, wird in dem Aether, $C_4 H_5 O$, in Verbindung mit Sauerstoff angenommen, wie das Kalium in dem Kali mit Sauerstoff verbunden ist. In dem Alkohol, $C_4 H_5 O_2$, wird das Aethyloxyd in Verbindung mit Wasser, $C_4 H_5 O + HO$, und in den neutralen Aetherarten dasselbe Oxyd in Verbindung mit Säuren angenommen; z. B. in dem schwefelsauren Aethyloxyd nimmt man Schwefelsäure, SO_3, und Aethyloxyd, $C_4 H_5 O$, als binäre Bestandtheile an. Diese den Salzen entsprechenden Verbindungen vereinigen sich wieder mit entsprechend zusammengesetzten Verbindungen, ähnlich wie man die anorganischen Doppelsalze zusammengesetzt betrachtet. So betrachtet man die Aetherschwefelsäure als eine Verbindung von schwefelsaurem Aethyloxyd mit Schwefelsäurehydrat: $HO.SO_3 + C_4 H_5 O.SO_3$, und die Salze dieser Säure als Verbindungen von schwefelsaurem Aethyloxyd mit schwefelsauren Salzen, z. B. das ätherschwefelsaure Kali als: $KO.SO_3 + C_4 H_5 O.SO_3$.

32. In der neueren Zeit hat sich eine andere Theorie über die Constitution der Verbindungen geltend gemacht*), welche die Zusammensetzungsweise derselben theilweise anders auffasst.

Man kann nämlich die Zusammensetzung aller organischen Verbindungen (soweit sie genauer bekannt sind) von wenigen Grundformen (Typen) durch Vertretung einzelner Radicale durch andere einfache oder zusammengesetzte Radicale ableiten. Als Grundformen stellt man gewöhnlich folgende Verbindungen des Wasserstoffs auf:

1) $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, zwei Aeq. Wasserstoff zu einem Molekül vereinigt.

2) $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, { zwei Aeq. Wasser, oder zwei Aeq. Wasserstoff und zwei Aeq. Sauerstoff zu einem Molekül vereinigt.

3) $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, { ein Aeq. Ammoniak, oder drei Aeq. Wasserstoff und ein Aeq. Stickstoff zu einem Molekül vereinigt.

Hierzu fügt man zuweilen noch eine vierte Grundform, nämlich $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, welche jedoch nicht wesentlich von der ersten verschieden ist, da sie sich aus dieser durch Vertretung von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ableiten lässt.

Von jeder der vorhergehenden (primären) Grundformen erhält man jedoch weitere (secundäre und tertiäre) Grundformen durch Zusammentreten verschiedener gleichartigen Moleküle zu einem einzigen Molekül (durch Verdichtung)

Aus der ersten Grundform lassen sich ableiten:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ . . . . ;

primäre secundäre tertiäre Form

Aus der zweiten Grundform kann man ableiten:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$; $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$; . . .

primäre secundäre tertiäre Form

Aus der dritten Grundform erhält man durch Ableitung:

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$; $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$; $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$; . . . .

primäre secundäre tertiäre Form

Durch Zusammentreten verschiedener Grundformen entstehen wieder zusammengesetztere Verbindungen, welche sich doch mei-

*) Diese Theorie ist von Gerhardt aufgestellt worden.

stens auf die ursprünglichen Grundformen zurückführen lassen. So z. B. durch Vereinigung der dritten und zweiten Grundform:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \Big\} = \begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\Big\} O_2$$

erhält man eine der zweiten Grundform entsprechende Verbindung, ähnlich wie durch Vereinigung von HCl (zur ersten Grundform gehörig), mit NH_3 (dritte Grundform) $\begin{matrix} NH_4 \\ Cl \end{matrix}\Big\}$ (zur ersten Grundform gehörig) entsteht.

33. Von diesen Grundformen ausgehend, kann man die Zusammensetzung der organischen Verbindungen ableiten, indem der Wasserstoff theilweise oder ganz durch organische Radicale vertreten wird. Ein anderer Theil des Wasserstoffs kann ferner durch anorganische Radicale ersetzt werden. Der Sauerstoff der zweiten Grundform kann endlich durch Schwefel, Selen u. a. vertreten werden.

Es ist hierbei zu beachten, dass einzelne organische Radicale 1 Aeq. Wasserstoff vertreten, andere 2 Aeq. Wasserstoff, und wieder andere 3 Aeq. Wasserstoff. Man hat also organische Radicale, welche mit 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind:

Aequivalent mit 1 Aeq. Wasserstoff sind z. B.:
Aethyl, C_4H_5; Amyl, $C_{10}H_{11}$; Phenyl, $C_{12}H_5$;
Acetyl, $C_4H_3O_2$; Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$; Cyan, C_2N.

Aequivalent mit 2 Aeq. Wasserstoff sind z. B.:
Succinyl, $C_8H_4O_4$; Salicyl, $C_{14}H_4O_2$.

Aequivalent mit 3 Aeq. Wasserstoff sind z. B.:
Citryl, $C_{12}H_5O_8$; Meconyl, $C_{14}HO_8$.

Wir wollen an einzelnen Beispielen diese Ableitungen näher nachweisen.

I. Von der ersten Grundform $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}$ leitet man ab, z. B.:

$\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\Big\}$ Aethylwasserstoff; Vertretung von H durch C_4H_5 (Aethyl).

$\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\Big\}$ Aethylamyl; Vertretung von H durch C_4H_5 und H durch $C_{10}H_{11}$ (Amyl).

$\begin{matrix} C_4H_5 \\ Cl \end{matrix}\Big\}$ Aethylchlorür; Vertretung von H durch C_4H_5 und H durch Cl.

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Benzoylwasserstoff; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl).

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Benzoylchlorid; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl) und von H durch Cl.

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Zn \end{matrix}\right\}$ Zinkäthyl; Vertretung von H durch C_4H_5 und von H durch Zn.

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}$ Benzophenon; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl) und H durch $C_{12}H_5$ (Phenyl).

Von der secundären Grundform $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix} Cy_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ flüssiges Chlorcyan; Vertretung von H_2 durch Cy_2 (Cyan) und H_2 durch Cl_2.

$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ Succinylchlorür; Vertretung von H_2 durch $C_8H_4O_4$ (Succinyl) und H_2 durch Cl_2.

Von der tertiären Grundform $\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}$ kann man ableiten:

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$ festes Chlorcyan; Vertretung von H_3 durch Cy_3 und von H_3 durch Cl_3.

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Chlorcyanwasserstoff; Vertretung von H_2 durch Cl_2 und H_3 durch Cy_3.

II. Von der zweiten Grundform $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, Alkohol; Vertretung von H durch C_4H_5 (Aethyl).

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2$, Aethylamyläther; Vertretung von H durch C_4H_5 (Aethyl) und H durch $C_{10}H_{11}$ (Amyl).

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, Benzoësäure; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl).

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_2$, benzoësaure Salze; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl) und H durch M (ein Metall).

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$, Benzoëäther; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl) und H durch C_4H_5 (Aethyl).

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, Benzoëanhydrid; Vertretung von 2 H durch zweimal $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl).

$\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ \end{matrix}\right\} O_2$, Bernsteinanhydrid; Vertretung von 2 H durch $C_8 H_4 O_4$ (Succinyl).

Von der secundären Grundform $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$, Bernsteinsäure (Succinylsäure); Vertretung von H_2 durch $C_8 H_4 O_4$ (Succinyl).

$\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ H M \end{matrix}\right\} O_4$, saure bernsteinsaure Salze; Vertretung von H_2 durch $C_8 H_4 O_4$ (Succinyl) und H durch M (ein Metall).

$\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_4$, neutrale bernsteinsaure Salze; Vertretung von H_2 durch $C_8 H_4 O_4$ und H_2 durch M_2.

$\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ 2 C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_4$, Bernsteinäther; Vertretung von H_2 durch $C_8 H_4 O_4$ und H_2 durch $2 (C_4 H_5)$.

$\left.\begin{matrix} C_{14} H_4 O_2 \\ H . C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_4$, Aethersalicylsäure; Vertretung von H_2 durch $C_{14} H_4 O_2$ (Salicyl) und H durch $C_4 H_5$ (Aethyl).

Von der tertiären Grundform $\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$, Cyanursäure; Vertretung von H_3 durch Cy_3.

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_6$, saure cyanursaure Salze; Vertretung von H_3 durch Cy_3 und H durch M (1 Aeq. Metall).

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_6$, saure cyanursaure Salze; Vertretung von H_3 durch Cy_3 und H_2 durch M_2 (2 Aeq. Metall).

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ M_3 \end{matrix}\right\} O_6$, neutrale cyanursaure Salze; Vertretung von H_3 durch Cy_3 und H_3 durch M_3 (3 Aeq. Metall).

$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ 3 C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_6$, Cyanursäure-Aether; Vertretung von H_3 durch Cy_3 und H_3 durch $3\ C_4 H_5$ (3 Aeq. Aethyl).

III. Von der dritten Grundform $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ leitet man ab:

$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, Aethylamin; Vertretung von H durch $C_4 H_5$ (Aethyl).

$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, Diäthylamin; Vertretung von 2 H durch $2\ C_4 H_5$.

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ N, Triäthylamin; Vertretung von 3 H durch 3 C_4H_5.

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ N, Benzamid; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl).

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ N, Phenylbenzamid; Vertretung von H durch $C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl) und H durch $C_{12}H_5$ (Phenyl).

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}$ N, Phenyldibenzamid; Vertretung von 2 H durch $2\,C_{14}H_5O_2$ (Benzoyl) und H durch $C_{12}H_5$.

Von der secundären Grundform $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N_2 leitet man ab:

$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N_2, Succinamid; Vertretung von H_2 durch $C_8H_4O_4$ (Succinyl).

$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ 2\,C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N_2, Diphenylsuccinamid; Vertretung von H_2 durch $C_8H_4O_4$ (Succinyl) und von H_2 durch $2\,C_{12}H_5$ (Phenyl).

$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\}$ N_2, Trisuccinamid; Vertretung von $3\,H_2$ durch $3\,C_8H_4O_4$ (Succinyl).

Von der tertiären Grundform $\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}$ N_3 kann man ableiten:

$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}$ N_3, Citramid; durch Vertretung von H_3 durch $C_{12}H_5O_8$ (Citryl).

34. Wir haben im Vorhergehenden an Beispielen gezeigt, wie man die Zusammensetzung einer grossen Anzahl organischer Verbindungen auf wenige Grundformen zurückführen kann, indem man den Wasserstoff der Grundformen durch organische Radicale vertreten denkt. Wenn man den Wasserstoff ferner durch Chlor, Brom, Jod, Fluor und andere Elemente ersetzt, erhält man die verschiedenen organischen Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.

Auch der Sauerstoff der zweiten Grundform $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O_2$ kann durch

Schwefel (oder Selen) vertreten werden, wodurch eine Anzahl schwefelhaltiger (oder selenhaltiger) Körper erhalten wird, wie z. B.:

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$, Mercaptan oder Aethylsulfhydrat;

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$, Schwefeläthyl;

$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S_2$, Schwefelcyanwasserstoffsäure;

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}Se_2$, Selenmercaptan.

Der Sauerstoff kann auch nur theilweise durch Schwefel vertreten werden, wie dies z. B. in der Xanthogensäure der Fall ist, welche der secundären Grundform $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ entspricht:

$\left.\begin{matrix}C_2S_2\\HC_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$ Xanthogensäure.

Substitution.

35. Die organischen Radicale sind Molekülgruppen, welche mehr oder weniger innig vereinigt sind und dem Angriff chemischer Kräfte einen gewissen Widerstand entgegensetzen, so dass sie häufig erst in Folge energischer Einwirkungen zerlegt werden. Am leichtesten erleiden sie eine solche Veränderung, dass Wasserstoff entzogen, gleichzeitig aber durch eine äquivalente Menge eines anderen Stoffes, z. B. Chlor, Brom und andere, ersetzt wird. Doch nicht allein der Wasserstoff, auch andere Bestandtheile des Radicals, ausgenommen der Kohlenstoff, lassen sich durch äquivalente Mengen anderer, sowohl einfacher als auch zusammengesetzter Körper vertreten. Für diese innerhalb des Radicals stattfindende äquivalente Vertretung wendet man vorzugsweise den Ausdruck Substitution an. Das durch Substitution erzeugte neue (secundäre) Radical zeigt in seinen Verbindungsverhältnissen mit dem ursprünglichen (primären) Radical grosse Uebereinstimmung, obwohl auch die Natur des eintretenden Radicals einen, wenngleich geringeren Einfluss auf die Eigenschaften des secundären Radicals ausübt.

Die Stoffe, welche in dieser Weise den Wasserstoff in organischen Radicalen vertreten können, sind hauptsächlich: Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure (welche wir der Kürze halber

durch $X = NO_4$ bezeichnen wollen), schweflige Säure SO_2, Amid NH_2.

Die secundären Radicale behalten den Namen des primären Radicals bei, erhalten aber noch einen Zusatz, welcher die Natur und Menge des substituirenden Stoffes bezeichnet, so wie dies auch bei den Trivialnamen der Verbindungen geschieht.

Von dem primären Radical Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, leiten sich z. B. folgende secundäre Radicale ab:

Chlorbenzoyl . . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$;

Bichlorbenzoyl . . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$;

Trichlorbenzoyl . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2$;

Nitrobenzoyl . . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\X\end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix}C_{14}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$;

Binitrobenzoyl . . . . $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\X_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix}C_{14}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2$;

Amidobenzoyl . . . $C_{14}N\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

In ähnlicher Weise verändert man auch die Trivialnamen der Verbindungen, um die durch Substitution daraus abgeleiteten Producte zu benennen, wenn man keine Rücksicht auf ihre theoretische Constitution nimmt.

Aus Anilin, $C_{12}H_7N$, leitet man folgende Substitutionsproducte ab:

Chloranilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$;

Bichloranilin . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}N$;

Trichloranilin . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}N$;

Bromanilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N$;

Tribromanilin. . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}N$;

Jodanilin . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\J\end{matrix}\right\}N$;

Nitranilin. . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\X\end{matrix}\right\}N$.

Die rationelle Benennung für Anilin ist Phenylamin, da es das Radical Phenyl, $C_{12}H_5$, enthält. In diesem Radical Phenyl finden nun die Substitutionen statt und die rationelle Bezeichnung dieser Verbindungen ist hiernach:

Phenylamin (Anilin) . . . $C_{12}\begin{matrix}H_5\\H_2\end{matrix}\}N$;

Chlorphenylamin . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl\\H_2\end{matrix}\right\}N$;

Bichlorphenylamin . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$;

Trichlorphenylamin . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_2\\Cl\\H_2\end{matrix}\right\}N$;

u. s. w.

Gepaarte Radicale.

36. Eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft der organischen Radicale ist die, sich mit anderen Stoffen vereinigen zu können, ohne dadurch ihre Eigenschaft als Radicale zu verlieren. In Folge dieser Vereinigung entsteht ein neues Radical, welches sich wieder wie das erste Radical mit einfachen Stoffen zu vereinigen, oder den Wasserstoff in den Grundformen zu vertreten vermag. Derartig zusammengesetzte Radicale nennt man gepaarte Radicale und der hinzugetretene Bestandtheil erhält den Namen Paarling.

So vereinigt sich das organische Radical Cyan, $C_2N = Cy$, mit Eisen zu dem gepaarten Radical Ferrocyan, Cy_3Fe. In dem Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, ist das Radical Phenyl, $C_{12}H_5$, in gepaarter Verbindung mit C_2O_2 (Carbonyl) enthalten. In der Sulfophenylsäure, $HO.C_{12}H_5S_2O_5$, nimmt man das gepaarte Radical Sulfophenyl $C_{12}H_5.S_2O_4$ an, welches aus S_2O_4 und $C_{12}H_5$ (Phenyl als Paarling) zusammengesetzt ist. Wenn ein Radical in dieser Weise mit einem anderen Radicale in gepaarte Verbindung tritt, so erleidet es eine Veränderung, insofern es hierauf weniger Wasserstoff zu vertreten vermag als im freien Zustande.

So sind in dem Ferrocyan, Cy_3Fe, 3 Aeq. Cyan enthalten, welche 3 Aeq. Wasserstoff zu vertreten vermögen, das Ferrocyan vertritt jedoch nur noch 2 Aeq. Wasserstoff.

Das Radical Carbonyl, $C_2 O_2$, ist mit 2 Aeq. Wasserstoff äquivalent, das gepaarte Radical Benzoyl, $C_{12} H_5 . C_2 O_2$, vertritt aber nur noch 1 Aeq. Wasserstoff.

Das Radical $S_2 O_4$ vertritt 2 Aeq. Wasserstoff, das Sulfophenyl, $C_{12} H_5 . S_2 O_4$, nur 1 Aeq. Wasserstoff.

Das Radical Kakodyl, $C_4 H_6 As$, besteht aus 2 Aeq. Methyl ($C_2 H_3$) und 1 Aeq. Arsen, As, in gepaarter Verbindung, es vertritt in seinen Verbindungen 1 Aeq. Wasserstoff.

Unter gewissen Verhältnissen trennen sich die gepaarten Radicale in ihre näheren Bestandtheile, oder sie nehmen beide weitere Elemente auf und zerfallen in andere Verbindungen. Diese Zersetzung der gepaarten Radicale bezeichnet man durch den Namen Spaltung; sie erfolgt sehr häufig unter Aufnahme der Elemente des Wassers, dessen Sauerstoff sich mit dem einen, und dessen Wasserstoff sich mit dem anderen Radical vereinigt.

37. Isolirung der Radicale. Es gelingt in manchen Fällen leicht, die Radicale aus ihren Verbindungen für sich abzuscheiden; aber in den meisten Fällen ist die Verbindung der Radicale mit den Elementen, z. B. Sauerstoff, Chlor u. s. w., so innig, dass man energischer Mittel bedarf, um sie zu trennen, wobei denn auch gewöhnlich das zusammengesetzte Radical selbst zerfällt. Setzt man das Jodäthyl dem directen Sonnenlicht aus, so zerfällt es allmälig in Jod und Aethyl; man kann das Aethyl aus derselben Verbindung auch dadurch abscheiden, dass man das Jodäthyl mit einem Metall, z. B. Zink, auf 150 bis 160° C. erhitzt; es bildet sich Jodzink und Aethyl wird frei.

Die Radicale scheinen jedoch in freiem Zustand stets aus zwei zu einem einzigen Molekül vereinigten Radicalen zu bestehen. Das freie Aethyl hat nicht das Molekül $C_4 H_5$ wie in den Verbindungen, z. B. im Alkohol $HO . C_4 H_5 O = \begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix} \Big\} O_2$, sondern es entspricht der Formel $\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \Big\}$, enthält also 2 Aequivalente Aethyl zu einem Molekül vereinigt. Die Gründe, welche für diese Verdoppelung der Formeln der freien Radicale zu sprechen scheinen, werden wir erst später bei den Alkoholradicalen (260.) anführen, da diese besonders Aufschlüsse darüber geliefert haben.

Die Radicale zeigen im isolirten Zustand theils grosse Neigung sich mit Elementen unmittelbar zu vereinigen, theils nur sehr geringe, oder keine. Während das Cyan sich mit Metallen

direct vereinigen lässt, und das Kakodyl bei gewöhnlicher Temperatur sich lebhaft mit Sauerstoff verbindet (verbrennt), sind die Radicale, welche in ihren chemischen Eigenschaften sich dem Wasserstoff oder den edlen Metallen nähern, nicht unmittelbar mit Sauerstoff oder anderen Metalloïden zu vereinigen, so wenig wie dies gewöhnlich mit den edlen Metallen der Fall ist. Hierbei tritt noch das Hinderniss ein, dass man keine zu hohe Temperatur anwenden darf, weil durch diese das organische Radical selbst zerstört wird, und Sauerstoff oder Chlor grössere Verwandtschaft zu den einzelnen Elementen des zusammengesetzten Radicals erhält, als zu dem ganzen Radical. Leichter lassen sich die organischen Radicale, in ähnlicher Weise wie die einfachen Radicale, aus einer Verbindung in die andere überführen. Die Umstände, unter welchen diese Verwandlungen erfolgen, sind nicht immer genau dieselben, wie bei den unorganischen Verbindungen. So erfolgt z. B. auf nassem Weg nicht in allen Fällen die doppelte Zersetzung wie bei dem Zusammenkommen verschiedener unorganischer Salze. Wird Aethylchlorür, $(C_4H_5)Cl$, in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht nicht Chlorsilber und salpetersaures Aethyloxyd, wie dies bei Anwendung eines unorganischen Chlorids (z. B. Eisenchlorid) der Fall sein würde. Aber das Aethyljodür, $(C_4H_5)J$, in welchem Jod und Aethyl weniger stark gebunden sind, zerfällt unter denselben Verhältnissen in Jodsilber und salpetersaures Aethyloxyd, $(C_4H_5)J + AgO . NO_5 = AgJ + (C_4H_5)O . NO_5$. Häufiger erfolgt dagegen eine solche doppelte Zersetzung auf trocknem Wege, unter Mitwirkung von Wärme. Es findet hierbei, ähnlich wie bei den unorganischen Salzen, stets die Umsetzung in der Weise statt, dass die flüchtigste Verbindung sich bildet, welche mit den vorhandenen Stoffen sich erzeugen lässt. Bringt man z. B. ätherschwefelsaures Kali mit Schwefelkalium oder Cyankalium, essigsaurem Kali u. s. w. zusammen, so entsteht in allen Fällen eine flüchtige Aethylverbindung, und es bleibt schwefelsaures Kali zurück. So ist z. B.:

$$(C_4H_5)O . KO . 2SO_3 + KS = (C_4H_5)S + 2(KO . SO_3).$$

Isomere Körper.

38. Es giebt viele organische Stoffe, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften aber bedeutend von einander ver-

schieden sind. Solche Stoffe nennt man im Allgemeinen isomere Körper (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt).

Man hat hierbei indessen ganz verschiedene Fälle zu unterscheiden. Man kennt viele Körper, welche dieselbe chemische Formel besitzen, insofern die Anzahl der in einem Aequivalent enthaltenen Elementaräquivalente dieselbe ist, in welchen aber die Ordnungsweise der einzelnen Elemente eine ganz verschiedene ist. Es sind dies Verbindungen, welche durch Zusammentreten verschiedener näheren Bestandtheile entstanden sind, so dass dieselben die nämliche empirische Formel, aber verschiedene rationelle Formeln besitzen. Man bezeichnet diese Körper mit dem Namen metamere Körper. Das ameisensaure Aethyloxyd (Ameisensäure-Aethyläther) und das essigsaure Methyloxyd (Essigsäure-Methyläther) besitzen die Formel $C_6H_6O_4$; aber sie enthalten ganz verschiedene nähere Bestandtheile. Sie bestehen nämlich aus:

Ameisensäure . .	C_2HO_3	Essigsäure. . . .	$C_4H_3O_3$
und Aethyloxyd .	C_4H_5O	und Methyloxyd .	C_2H_3O
	$C_6H_6O_4$		$C_6H_6O_4$

oder auch:

Ameisensäure-	C_2HO_2	Essigsäure- . .	$C_4H_3O_2$
Aethyläther .	C_4H_5 $\}O_2$	Methyläther . .	C_2H_3 $\}O_2$
	$C_6H_6O_4$		C_6H_6 O_4

Glycocoll und salpetrigsaures Aethyloxyd haben beide die empirische Formel: $C_4H_5NO_4$; letzteres ist eine Verbindung von salpetriger Säure mit Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot NO_3 = C_4H_5NO_4$, ersteres enthält Stickstoff in Verbindung mit Wasserstoff.

Eine zweite Classe isomerer Stoffe besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung, aber verschiedene empirische Formeln, insofern die Anzahl der in einem Aequivalent der Verbindung enthaltenen Elementar-Aequivalente verschieden ist. Die Formeln dieser Stoffe sind entweder Vielfache von einander, oder sie lassen sich durch Multiplication mit einer ganzen Zahl von einer einfacheren Formel ableiten. Derartige isomere Körper erhalten die nähere Bezeichnung polymere Verbindungen.

Die Formel des Aldehyds ist $C_4H_4O_2$, die des Essig-

äthers $C_8H_8O_4$, also das Doppelte der ersten. Aldehyd und Essigäther sind daher polymere Verbindungen.

Eine sehr zahlreiche Gruppe polymerer Verbindungen bilden die Kohlenwasserstoffe, deren Formel ein Vielfaches von der Formel C_2H_2 ist, wie z. B.:

Oelbildendes Gas	C_4H_4,
Propylen	C_6H_6,
Butylen	C_8H_8,
Amylen	$C_{10}H_{10}$,
Ceten	$C_{32}H_{32}$,

u. s. w.

Eine dritte Classe isomerer Stoffe besitzt dieselbe empirische Formel und auch dieselbe rationelle Formel, insoweit man sie wenigstens kennt. Man kann in diesen Fällen die Ursache der Verschiedenheit nicht angeben, und obgleich man auch hier annimmt, dass die kleinsten Theilchen der Verbindungen in verschiedener Weise geordnet seien, so kennt man doch die Verschiedenheit der Anordnung nicht näher. Man nennt derartige Verbindungen isomere im engeren Sinn.

Viele ätherische Oele besitzen die Formel $C_{20}H_{16}$, wie Terpentinöl, Citronenöl, Nelkenöl u. s. w.; dieselben unterscheiden sich nicht nur durch verschiedene physikalische, sondern auch durch chemische Eigenschaften, und sind daher, da sie weder als metamere noch als polymere Verbindungen betrachtet werden können, isomere im engeren Sinn.

Zuckersäure und Schleimsäure, zwei Säuren von sehr verschiedenen Eigenschaften, haben beide die Formel $2HO . C_{12}H_8O_{14}$; sie sättigen gleich viel Basis und geben deshalb auch gleich zusammengesetzte Salze. Sie sind daher auch isomer im engeren Sinn.

Es ist indessen wahrscheinlich, dass viele im engeren Sinn isomere Körper, vielleicht alle, wenn man ihre Zusammensetzungsweise genauer kennen lernt, sich als metamere oder polymere Körper erweisen werden.

Homologe Reihen.

39. Es ist bekannt, dass entsprechend zusammengesetzte unorganische Verbindungen in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen. Die Schwefelsäure, SO_3, hat in ihren chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der Selensäure, SeO_3,

die schwefelige Säure, SO_2, mit der selenigen Säure, SeO_2. In derselben Weise zeigen auch die Verbindungen vieler zusammengesetzten Radicale grosse Uebereinstimmung in den chemischen Eigenschaften. Es ist dies besonders bei solchen Radicalen der Fall, deren Formeln um CH oder n(CH) verschieden sind, und daher kommt es, dass im Allgemeinen alle Verbindungen derselben Natur, deren Formeln um CH oder ein Vielfaches davon differiren, grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten besitzen. Solche Körper nennt man homologe Körper.

Um die grosse Anzahl der organischen Verbindungen besser übersehen zu können, hat man daher alle Verbindungen derselben Natur (Säuren, Basen, indifferente Körper) in Reihen zusammengestellt, in welchen die Formel jedes folgenden Gliedes von der des vorhergehenden um CH oder C_2H_2 verschieden ist. Die verschiedenen Glieder dieser homologen Reihen besitzen eine gewisse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften, welche übrigens um so kleiner ist, je weiter zwei Glieder von einander abstehen, oder je grösser die Differenz in ihrer chemischen Formel ist.

Eine der am vollständigsten bekannten homologen Reihen ist die durch die allgemeine Formel dargestellte Säurenreihe: $C_{2n}H_{2n}O_4$; worin n jede ganze Zahl 1, 2, 3 . . . bedeuten kann.

Wir wollen hier nur einige Glieder dieser Reihe anführen:

Ameisensäure	$C_2H_2O_4$,
Essigsäure	$C_4H_4O_4$,
Propionsäure	$C_6H_6O_4$,
Buttersäure	$C_8H_8O_4$,
. . . . .	.
Margarinsäure	$C_{32}H_{32}O_4$,
Stearinsäure	$C_{36}H_{36}O_4$,
Cerotinsäure	$C_{54}H_{54}O_4$,
Melissinsäure	$C_{60}H_{60}O_4$.

Die Eigenschaften der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sind einander sehr ähnlich, aber sie weichen von denen der höheren Glieder der Reihe ziemlich ab, obwohl auch hier noch viele Beziehungen unverändert sich erhalten haben. Margarinsäure und Stearinsäure, zwei einander nahe stehende Glieder, sind sich wieder sehr ähnlich, und ebenso Cerotinsäure und Melissinsäure.

Regelmässigkeiten des Siedepunkts homologer Körper.

40. Man hat die sehr wichtige Beobachtung gemacht, dass der Siedepunkt homologer Körper um $19 \times n^0$ steigt, wenn die chemische Formel um $C_{2n}H_{2n}$ zunimmt, oder mit anderen Worten: für je C_2H_2, welches eine solche Verbindung mehr enthält als eine andere, liegt der Siedepunkt um 19° höher. Die Ameisensäure siedet bei 100°, die Essigsäure bei 119°, die Propionsäure bei 138°, die Buttersäure bei 157° u. s. w.

	Formel		Siedepunkt
Ameisensäure	$C_2H_2O_4 =$	. . . . .	100^0
Essigsäure .	$C_4H_4O_4 = C_2H_2O_4 +$	C_2H_2	$119 = 100 + 19$
Propionsäure	$C_6H_6O_4 = C_2H_2O_4 + 2\,(C_2H_2)$		$138 = 100 + 2 \cdot 19$
Buttersäure .	$C_8H_8O_4 = C_2H_2O_4 + 3\,(C_2H_2)$		$157 = 100 + 3 \cdot 19$

Es gilt dieses, wie erwähnt, nur für homologe Körper, solche also, welche von derselben Natur sind. Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und essigsaures Methyloxyd, $C_6H_6O_4$, sind auch um C_2H_2 in ihren Formeln verschieden, aber erstere siedet bei 119°, und letzteres bei 55°, also um 63° niedriger als erstere. Das essigsaure Aethyloxyd, $C_8H_8O_4$, siedet dagegen bei 74°, also um 19° höher als das ihm homologe essigsaure Methyloxyd.

Künstliche Darstellung organischer Stoffe.

41. Die Stoffe, welche der Chemiker in dem Laboratorium durch geschickte Benutzung der chemischen Kräfte zu bilden versteht, erhalten im Gegensatz zu denen, die in der Natur fertig gebildet sich finden, den Namen »künstlich dargestellt«. In diesem Sinne vermag der Chemiker Mineralien künstlich darzustellen, sowie denn auch eine Anzahl der im Pflanzen- und Thierreich sich findenden Stoffe künstlich dargestellt worden ist. Die Zahl derjenigen Verbindungen, welche wir nach dem früher Angeführten zu den organischen rechnen, obwohl sie nicht in der organischen Natur gefunden werden, ist ausserordentlich gross, und übertrifft bei Weitem die Anzahl der natürlich vorkommenden Stoffe.

Die organischen Stoffe lassen sich gewöhnlich in der Weise verwandeln, dass man einen Stoff von höherem Aequivalent nimmt und durch Behandlung mit Reagentien andere Verbindungen von niedrigerem Aequivalent aus ihm darstellt. Hierbei wird das Ra-

dical entweder aus einer Verbindung in eine andere übergeführt, oder das Radical selbst erleidet eine Veränderung. Die gepaarten Radicale theilen sich oft in zwei oder mehrere andere, einfachere, von welchen jedes natürlich eine geringere Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthält, als das gepaarte Radical. Primäre Radicale werden in ihren Verbindungen durch die Einwirkung verschiedener Stoffe in abgeleitete Radicale verwandelt, oder sie werden zerstört, und unter Austritt eines Theils der Elemente in Verbindungen einfacher zusammengesetzter Radicale verwandelt. Der allgemeinere Fall der chemischen Einwirkung ist also der, dass die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente in einer Verbindung ungeändert bleibt, oder dass sie abnimmt. Doch gelingt es auch in manchen Fällen, den Kohlenstoffgehalt zu erhöhen und von einem niedrigeren Glied zu einem höheren aufzusteigen. So kann man aus den Verbindungen des Radicals Methyl ($C_2 H_3$) Verbindungen des Radicals Acetyl ($C_4 H O_2$) darstellen, aus einer Acetylverbindung und einer Cyanverbindung ($C N$) hat man Milchsäure ($C_{12} H_{12} O_{12}$) erhalten. Viele organische Stoffe erhöhen ihr Aequivalent dadurch, dass mehrere Aequivalente desselben Stoffes zu einem Aequivalent zusammentreten; dies geschieht häufig ohne bemerkbare Einwirkung eines anderen Körpers, namentlich bei Einwirkung der Wärme. Der Aldehyd, $C_4 H_4 O_2$, verwandelt sich beim Stehen in verschlossenen Gefässen in Metaldehyd ($C_{12} H_{12} O_6 = 3 (C_4 H_4 O_2)$, indem 3 Aeq. Aldehyd sich zu einem Aequivalent Metaldehyd verdichten. Das Amylen, $C_{10} H_{10}$, verwandelt sich in der Wärme zum Theil in Paramylen, $C_{20} H_{20} = 2 (C_{10} H_{10})$ und Metamylen, $C_{40} H_{40} = 4 (C_{10} H_{10})$.

Aus rein unorganischen Stoffen organische zu erzeugen, ist in vielen Fällen gelungen. So entsteht Cyan aus Kohle und Stickstoff, aus Cyanmetallen kann man leicht Ameisensäure darstellen; das Cyan selbst liefert Harnstoff, Oxalsäure und viele andere organische Stoffe.

Aus Schwefelkohlenstoff kann man Methylverbindungen darstellen, und aus diesen, wie oben angeführt, Acetylverbindungen u. s. w. erzeugen. So weit man weiss, lassen sich nur die einfachsten organischen Stoffe, welche 2 Aeq. Kohlenstoff enthalten, unmittelbar aus unorganischen Stoffen hervorbringen; aus diesen aber wieder viele höher zusammengesetzte.

Allgemeine chemische Eigenschaften der organischen Stoffe.

42. Wenn man die organischen Verbindungen chemischen Einwirkungen aussetzt, so verhalten sie sich nicht in der Weise, wie die in ihnen enthaltenen Elemente für sich, oder eine Mischung der Elemente sich unter denselben Umständen verhalten würde, sondern das organische Radical bildet zunächst als Ganzes den Angriffspunkt für die chemische Einwirkung. Während z. B. der Sauerstoff grössere Verwandtschaft zu dem Kohlenstoff oder Wasserstoff haben kann, als zu dem organischen Radical, so widersetzt sich doch das einmal gebildete Radical der Verbindung des Sauerstoffs mit den Elementen; verstärkt sich die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den Elementen, so entzieht er häufig einen Theil des Wasserstoffs dem organischen Radical, wodurch ein neues inniger verbundenes Radical entsteht, welches unter den gegebenen Umständen der zersetzenden Einwirkung des Sauerstoffs zu widerstehen vermag.

Wir finden in der unorganischen Chemie viele ähnliche Erscheinungen. Die Verwandtschaft des Chlors zum Kalium ist grösser als die des Chlors zum Sauerstoff; aber durch die Verwandtschaft der Säure zur Basis wird doch die Entstehung des unterchlorigsauren Kalis ermöglicht. Erhöht man die Temperatur, so wird die Verwandtschaft des Chlors zu Kalium verstärkt, ein Theil des Chlors in dem unterchlorigsauren Kali tritt in Verbindung mit Kalium, und in Folge davon entsteht Chlorsäure, welche sich mit Kali verbindet:

$$3\,(KO.ClO) = (KO.ClO_5) + 2\,KCl.$$

Wird das chlorsaure Kali erhitzt, so tritt wieder ein Theil des Chlors in Verbindung mit Kalium, während der freiwerdende Sauerstoff Ueberchlorsäure bildet:

$$4\,(KO.ClO_5) = 3\,(KO.ClO_7) + KCl.$$

In einer höheren Temperatur tritt endlich alles Chlor in Verbindung mit Kalium, und der Sauerstoff wird abgeschieden.

Auf eine ganz entsprechende Weise hindert die Verwandtschaft der in dem zusammengesetzten Radical enthaltenen Elemente zu einander die Verbindung eines einzelnen mit anderen ausserhalb des Radicals befindlichen Elementen. Verstärkt man z. B. durch Erwärmen die Verwandtschaft letzterer Stoffe zu den einzelnen Elementen, so entzieht der ausserhalb des Radicals befindliche Stoff häufig dem Radical einen Theil seiner Elemente,

oder das Radical wird gänzlich zerstört. Dies geschieht stets, wenn organische Stoffe bei Glühhitze mit Sauerstoff in Berührung kommen, und sie werden hierdurch sämmtlich in unorganische Stoffe, Kohlensäure, Wasser, Stickstoff u. s. w. übergeführt.

Wir wollen in dem Folgenden die Einwirkung verschiedener Stoffe auf die organischen Verbindungen beschreiben, in so weit sich darüber etwas Allgemeines bestimmen lässt.

Einwirkung des Sauerstoffgases.

43. Einige Stoffe besitzen hinreichende Verwandtschaft zum Sauerstoff, um denselben schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft aufzunehmen. Es werden hierdurch gewöhnlich Säuren gebildet.

Das Radical Kakodyl, C_4H_6As, verbindet sich beim Zusammenkommen mit Sauerstoff mit demselben zu Kakodyloxyd, C_4H_6AsO, und zu Kakodylsäure, $C_4H_6AsO_3$. Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, über. In anderen Fällen tritt kein Sauerstoff in die Verbindung ein, sondern derselbe entzieht der organischen Verbindung einen Theil des Wasserstoffs und bildet Wasser. Das Indigweiss, $C_{16}H_6NO_2$, geht an der Luft unter Verlust von 1 Aequivalent Wasserstoff in Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, über.

Damit diese Oxydation organischer Stoffe stattfinde, ist es in vielen Fällen nothwendig, dass noch ein anderer Körper vorhanden sei, welcher die Aufnahme von Sauerstoff vermittelt; besonders eignet sich hierzu Platinschwamm oder Platinschwarz, durch welche, da der Sauerstoff in den Poren des feinzertheilten Platins verdichtet enthalten ist, die Oxydation sehr begünstigt wird. Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, welcher für sich bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff nicht verändert wird, geht in Berührung mit Sauerstoff und Platinschwarz unter Verlust von Wasserstoff in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, über, und dieses verwandelt sich hierauf durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure, $C_4H_4O_4$.

Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod.

44. Kommt ein organischer Stoff mit Chlorgas in Berührung, so findet meistens eine Einwirkung statt. Wir müssen hier verschiedene Wirkungen des Chlors auf organische Stoffe unterscheiden.

1. Das Chlor tritt zuweilen geradezu in die Verbindung ein, ohne dass ein Austritt eines Elementes erfolgt. Das ölbildende Gas, $C_4 H_4$, verwandelt sich in Berührung mit Chlor in ein Oel von der Formel $C_4 H_4 Cl_2$.

2. In der Mehrzahl der Fälle zeigt das Chlor folgendes Verhalten. Es entzieht der Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, bildet damit Chlorwasserstoffsäure, und eine gewisse Menge von Chlor tritt in die organische Verbindung ein. Gewöhnlich ist die Anzahl der eintretenden Chloräquivalente ebenso gross als die Anzahl der ausgetretenen Wasserstoff-Aequivalente. Dieses Verhältniss wird durch den Namen Substitution (35.) ausgedrückt, und man nimmt hierbei an, dass das Chlor die Stelle des Wasserstoffs in dem primären Radical eingenommen habe, wodurch dieses in ein neues, secundäres Radical überging. Die Substitutionsproducte stehen zu dem ursprünglichen Körper, aus dem sie entstanden sind, in der nächsten Beziehung; sie sind einander isomorph und zeigen in vieler Hinsicht ein ähnliches Verhalten. Ist die ursprüngliche Verbindung saurer Natur, so ist die abgeleitete chlorhaltige Verbindung gleichfalls eine Säure, und zwar eine stärkere als die normale; aus einem Körper von basischen Eigenschaften entstehen bei der Substitution durch Chlor meistens gleichfalls basische Körper. Die basischen Eigenschaften werden aber um so schwächer, je mehr Wasserstoff ausgetreten und durch Chlor ersetzt ist, und wenn eine gewisse Anzahl von Chloräquivalenten eingetreten ist, so besitzt die Verbindung nicht mehr die Eigenschaft, sich mit Säuren zu vereinigen. Indifferente Verbindungen liefern bei der Behandlung mit Chlor wieder indifferente Substitutionsproducte.

Die Phenylsäure, $C_{12} H_6 O_2$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Chlor zuerst in Bichlorphenylsäure, $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_2$, wobei 2 Aeq. Wasserstoff austreten und durch 2 Aeq. Chlor ersetzt werden. Bei weiterer Einwirkung von Chlor geht diese in Trichlorphenylsäure, $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O_2$, über, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind. Folgende Gleichung stellt die Entstehung dieses letzten Substitutionsproducts aus der Phenylsäure dar:

$$C_{12} H_6 O_2 + 6\,Cl = C_{12} (H_3 Cl_3) O_2 + 3\,HCl.$$

Die Bichlorphenylsäure und die Trichlorphenylsäure sind beide stärkere Säuren als die Phenylsäure.

Bei dem Zusammenkommen von Anilin, $C_{12} H_7 N$, mit Chlor

wird ein Theil des ersteren in Trichloranilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}N$, verwandelt, welches die Eigenschaften einer Basis nicht mehr besitzt. Die Gleichung:

$$C_{12}H_7N + 6\,Cl = C_{12}(H_4Cl_3)N + 3\,HCl$$

stellt diese Verwandlung dar.

Das Chloranilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$, u. das Bichloranilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}N$, sind dagegen schwache Basen.

3. Es kommt nicht selten vor, dass eine organische Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas zuerst eine gewisse Menge davon aufnimmt, ohne dass Wasserstoff austritt, und dass in dem hierdurch entstehenden neuen Körper hierauf eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattfindet. Es treten demnach hierbei die beiden ersten Umwandlungen gleichzeitig ein.

Das aus dem ölbildenden Gas durch Einwirkung von Chlor erhaltene Oel, $C_4H_4Cl_2$, geht bei fortgesetzter Behandlung mit Chlorgas allmälig in $C_4\left.\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}Cl_2$, $C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl_2$ und zuletzt in C_4Cl_6 über, worin sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

4. Bei Gegenwart von Wasser wirkt das Chlor, wie auch auf unorganische Stoffe, häufig oxydirend. Es wird hierbei das Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich mit Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, während der Sauerstoff sich auf die organische Verbindung wirft. Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht bei der Behandlung mit wässerigem Chlor in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, über, welche Zersetzung sich durch die Gleichung:

$$C_{14}H_6O_2 + 2\,HO + 2\,Cl = C_{14}H_6O_4 + 2\,HCl$$

darstellen lässt.

45. Brom und Jod äussern auf organische Stoffe eine der des Chlors ähnliche Wirkung, mit dem Unterschied jedoch, dass das Brom schon weit schwächer einwirkt, und das Jod noch weniger kräftig die organischen Verbindungen angreift.

Das diesen Metalloïden nahestehende Cyan verbindet sich mit manchen organischen Stoffen, ohne dass ein Austreten von Wasserstoff erfolgt.

Das Verhalten des Anilins, $C_{12}H_7N$, gegen Chlor, Brom, Jod und Cyan bietet ein charakteristisches Beispiel zu Obigem dar. Während das Chlorgas so heftig auf Anilin einwirkt, dass der grösste Theil desselben eine weit eingreifende Veränderung erleidet, und nur ein kleinerer Theil in Trichlor-

anilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}N$, verwandelt wird, liefert das Brom nur Tribromanilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}N$, das Jod aber substituirt nur 1 Aeq. Wasserstoff und bildet Jodanilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\J\end{matrix}\right\}N$. Das Cyan verbindet sich endlich mit dem Anilin, ohne dass Wasserstoff austritt zu Cyananilin $C_{12}H_7N.Cy$.

46. Die übrigen Metalloïde äusseren im Allgemeinen keine Einwirkung auf organische Stoffe, ausser in sehr hoher Temperatur, oder überhaupt unter Umständen, in welchen die organischen Substanzen ohnedem eine Aenderung erleiden; die Metalloïde, z. B. Schwefel, nehmen alsdann an der Zersetzung Theil und ändern die sonst entstehenden Producte.

Einwirkung der Salpetersäure.

47. Die Salpetersäure wirkt auf die organischen Stoffe, wie auf die unorganischen, gewöhnlich oxydirend; sie selbst geht hierdurch in salpeterige Säure, Stickstoffoxyd, oder selbst in Stickstoff über, der oft mit einem Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs Blausäure bildet. Der von der Salpetersäure abgegebene Sauerstoff entzieht entweder dem organischen Stoff Wasserstoff, oder er tritt geradezu in die Verbindung ein, oder es findet endlich beides gleichzeitig statt, genau so, wie wir dies bei der Einwirkung des freien Sauerstoffs beschrieben haben (43.). Die Salpetersäure wirkt indessen kräftiger als der freie Sauerstoff ein, und es erfolgt daher eine tiefer eingreifende Oxydation. In vielen Fällen wirft sich der Sauerstoff auch auf einen Theil des Kohlenstoffs und verwandelt ihn in Oxalsäure, oder selbst Kohlensäure,

Die Zimmtsäure, $C_{18}H_8O_4$, geht beim Kochen mit Salpetersäure in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und Oxalsäure über, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_8O_4 + O_8 = C_{14}H_6O_4 + 2(HO.C_2O_3).$$

Die erst gebildete Oxalsäure wird bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure in Kohlensäure verwandelt.

Gewöhnlich erhält man hierbei als Endproducte der Oxydation Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure u. s w.

In anderen Fällen beobachtet man bei der Behandlung organischer Substanzen mit Salpetersäure keine Entwickelung rother

Dämpfe, so dass scheinbar keine Einwirkung stattfindet. Aber der organische Körper erleidet hierbei doch eine Veränderung; er nimmt nämlich die Elemente der Salpetersäure unter Abscheidung von Wasser auf. Auf jedes Aequivalent wasserfreie Salpetersäure, NO_5, welches hierbei in die Verbindung eintritt, wird 1 Aeq. Wasser abgeschieden, so dass das Resultat der Umwandlung sich arithmetisch durch $NO_5 - HO = NO_4 - H$ darstellen lässt; die organische Verbindung verliert je 1 Aeq. Wasserstoff und nimmt 1 Aeq. Stickstoff und 4 Aeq. Sauerstoff auf. Man nimmt hierbei an, dass obige Gleichung nicht bloss der mathematische Ausdruck des Vorgangs sei, sondern dass in der That NO_4, 1 Aeq. Untersalpetersäure, die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in der organischen Verbindung einnehme, oder dass Untersalpetersäure den Wasserstoff substituiren könne. Der Kürze halber wird in diesen Verbindungen NO_4 durch X bezeichnet.

Die in dieser Weise erhaltenen Verbindungen führen den Namen Nitroverbindungen; die Anzahl der eingetretenen Salpetersäureatome wird durch die griechischen Zahlwörter bezeichnet. Die Nitroverbindungen besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus welcher sie entstanden sind; die organischen Säuren liefern Nitroverbindungen von sauren Eigenschaften, die organischen Basen solche von basischen Eigenschaften, und die Nitroverbindungen indifferenter Stoffe sind selbst wieder indifferenter Natur. Die Nitroverbindungen sind häufig gelb gefärbt und verpuffen beim Erhitzen, besonders bei Gegenwart von etwas Kali, wie eine Mischung von Salpeter mit einer organischen Substanz.

Aehnlich wie die Salpetersäure wirkt eine Mischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure, mit dem Unterschiede jedoch, dass weniger leicht eine Oxydation stattfindet, um so leichter aber Nitroverbindungen gebildet werden. Die Anzahl der hierbei in Verbindung tretenden Salpetersäureäquivalente ist gewöhnlich grösser, als bei Anwendung von reiner Salpetersäure.

Wir wollen die Einwirkung der Salpetersäure an einigen Beispielen zeigen:

Das Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, geht bei der Behandlung mit Salpetersäure unter Aufnahme von Sauerstoff in Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, über.

Die Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, verwandelt sich bei der Be-

handlung mit Salpetersäure in Nitrobenzoësäure, $C_{14}H_5\}O_4$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + NO_5 = C_{14}H_5(NO_4)O_4 + HO.$$

Durch Behandlung von Benzoësäure mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man dagegen Dinitrobenzoësäure, $C_{14}H_4\}O_4$.

Manche organische Stoffe werden von reiner Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber von solcher, welche salpeterige Säure enthält. Die salpeterige Säure zersetzt hierbei viele stickstoffhaltige Verbindungen mit Leichtigkeit in der Weise, dass sämmtlicher Stickstoff in freiem Zustande entweicht, 1 Aeq. Wasserstoff austritt und 2 Aeq. Sauerstoff in die Verbindung eintreten.

So liefert das Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, beim Zusammenkommen mit salpeteriger Säure Glycolsäure, $C_4H_4O_6$, welche Zersetzung sich durch folgende Gleichung darstellen lässt:

$$C_4H_5NO_4 + NO_3 = C_4H_4O_6 + HO + 2N.$$

Einwirkung der Chromsäure.

48. Die trockne Chromsäure wirkt auf viele organische Stoffe so lebhaft oxydirend ein, dass diese sich entzünden und verbrennen. In wässeriger Lösung wirkt die Chromsäure zwar weniger kräftig, aber doch noch stark oxydirend, wobei die organischen Stoffe entweder bloss Sauerstoff aufnehmen oder auch Wasserstoff unter Bildung von Wasser aus der organischen Verbindung austritt; in anderen Fällen wird auch ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure oxydirt.

Statt reiner Chromsäure wendet man gewöhnlich ein Gemenge von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure an.

Aehnlich wie Chromsäure wirken die Säuren des Chlors. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure wirkt lebhaft oxydirend und zugleich durch seinen Gehalt an Chlor wie freies Chlor.

Einwirkung der Schwefelsäure.

49. Die Schwefelsäure wirkt in verschiedener Weise auf die organischen Stoffe ein, je nachdem sie frei von Wasser, oder mit mehr oder weniger Wasser verbunden ist. Im Allgemeinen macht sich ihre grosse Verwandtschaft zu Wasser geltend, und sie entzieht daher den Stoffen Sauerstoff und Wasserstoff in dem

Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, und vereinigt sich damit. Der organische Stoff verbindet sich zuweilen nicht mit der Schwefelsäure, aber in den meisten Fällen vereinigt sich derselbe, nachdem er an einen Theil der Schwefelsäure Wasser abgetreten hat, mit einem anderen Theil der Schwefelsäure zu einem neuen Körper.

Wir wollen dieses Verhalten durch einige Beispiele näher beleuchten.

Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, verbindet sich beim Zusammenbringen mit Schwefelsäurehydrat unter Austreten von Wasser, welches an einen anderen Theil der vorhandenen Schwefelsäure tritt; es entsteht hierbei eine gepaarte Säure, die Aetherschwefelsäure, $HO.C_4H_5O.2SO_3$, nach folgender Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + 2(HO.SO_3) = HO.C_4H_5O.2SO_3 + 2HO.$$

Beim starken Erhitzen wird diese Verbindung wieder zerstört, und es entwickelt sich ölbildendes Gas, C_4H_4, während die Schwefelsäure sich mit Wasser vereinigt:

$$HO.C_4H_5O.2SO_3 = C_4H_4 + 2(HO.SO_3).$$

In anderen Fällen wird der organischen Substanz durch die Schwefelsäure, welche aber alsdann wasserfrei sein muss, nur Wasserstoff entzogen, der mit einem Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure sich zu Wasser vereinigt; die hierdurch entstandene schwefelige Säure tritt mit dem Rest der organischen Substanz in Verbindung.

Das Benzol, $C_{12}H_6$, geht bei der Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure in Sulfobenzid, $C_{12}H_5SO_2$, über, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_6 + 2SO_3 = C_{12}H_5SO_2 + HO.SO_3.$$

Viele organische Substanzen erleiden beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine weitergehende Zersetzung, welche sich durch Schwärzung und Abscheidung einer kohleähnlichen Masse bemerklich macht. Es tritt hierbei eine grosse Anzahl von Producten gleichzeitig auf, welche grösstentheils flüchtig sind, nämlich: Kohlenoxyd, Kohlensäure, schwefelige Säure, Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, ein eigenthümliches Oel, Furfurol genannt, während der anfangs braune, zuletzt ganz schwarze, kohleartige Rückstand in Wasser unlöslich ist, aber neben Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff, sowie eine gewisse Menge von Schwefelsäure enthält, die sich durch Kali nicht ausziehen lässt.

Die verdünnte Schwefelsäure bewirkt in vielen Fällen die Zersetzung gepaarter Verbindungen oder sogenannte Spal-

tungen, ohne dass die Schwefelsäure dabei immer eine Verbindung eingeht.

Die Benzoglycolsäure, $C_{18}H_8O_8$, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und Glycolsäure, $C_4H_4O_6$, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_8O_8 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_4O_6.$$

Hierbei verbindet sich die Schwefelsäure mit keiner von beiden Säuren, aber häufig geht sie mit dem einen, bei der Spaltung entstehenden Stoff eine Verbindung ein. Namentlich zerlegt sie stickstoffhaltige organische Verbindungen in der Weise, dass Ammoniak oder eine andere stickstoffhaltige Basis entsteht, die sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Auch hierbei werden die Elemente von Wasser gewöhnlich aufgenommen.

Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und Ammoniak, das sich mit der Schwefelsäure vereinigt:

$$C_{14}H_7NO_2 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + NH_3.$$

Die Hippursäure, $C_{18}H_9NO_6$, zerfällt unter denselben Umständen in Benzoësäure und Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, welches letztere mit Schwefelsäure in Verbindung tritt:

$$C_{18}H_9NO_6 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_5NO_4.$$

Die verdünnte Schwefelsäure bewirkt in gewissen Fällen keine Spaltungen, aber sie veranlasst entweder eine Abscheidung der Elemente des Wassers, oder eine Aufnahme derselben, auch wenn die Säure so verdünnt ist, dass sie keine Verwandtschaft zu Wasser weiter besitzt.

Das Stärkmehl, $C_{12}H_{10}O_{10}$, nimmt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 2 Aeq. Wasser auf, und verwandelt sich in Traubenzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die Cholalsäure, $C_{48}H_{40}O_{10}$, dagegen verliert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser, und geht zuerst in Choloïdinsäure, $C_{46}H_{39}O_9$, später in Dyslysin, $C_{48}H_{36}O_6$, über, so dass also zuletzt 4 Aeq. Wasser abgeschieden wurden.

Die verdünnte Schwefelsäure kann in allen Fällen durch andere verdünnte Säuren, namentlich durch Chlorwasserstoffsäure, ersetzt werden.

Einwirkung der Phosphorsäure.

50. Die wasserfreie Phosphorsäure wirkt ähnlich wie die Schwefelsäure, insofern sie den organischen Stoffen die Elemente des Wassers entzieht, wodurch entweder sauerstofffreie organi-

sche Stoffe, oder wenigstens sauerstoffärmere entstehen. Die Phosphorsäure vereinigt sich hierbei häufig mit den organischen Stoffen zu gepaarten Verbindungen in ähnlicher Weise, wie wir dies bei der Schwefelsäure gesehen haben. Der Hauptunterschied in dem Verhalten der beiden Säuren besteht darin, dass die Phosphorsäure weniger kräftig zersetzend auf die organischen Stoffe einwirkt, so dass eine Schwärzung, Entwickelung von Kohlensäure u. s. w. nicht leicht stattfindet. Aus den Ammoniaksalzen der organischen Säuren, sowie aus den Amiden scheidet wasserfreie Phosphorsäure kein Ammoniak ab, sondern sie entzieht ihnen Wasser und verwandelt sie in Nitrile. Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, geht beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Benzonitril, $C_{14}H_5N$, über, indem die Elemente von 2 Aeq. Wasser an die Phosphorsäure treten. Diese Zersetzung ist durch die Gleichung:

$$C_4H_7NO_2 + PO_5 = C_{14}H_5N + 2HO.PO_5$$

dargestellt.

Dem essigsauren Ammoniak, $NH_3 . C_4H_4O_4$, werden durch wasserfreie Phosphorsäure 4 Aeq. Wasser entzogen, wodurch es in Acetonitril, C_4H_3N, verwandelt wird.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors.

51. Auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen wirkt das Phosphorchlorid in der Weise, dass 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff austreten, und 1 Aeq. Chlor in die organische Verbindung eintritt. Der ausgeschiedene Sauerstoff tritt an der Stelle des Chlors in Verbindung mit Phosphor, und bildet Phosphoroxychlorid, PO_2Cl_3, der Wasserstoff vereinigt sich mit Chlor zu Chlorwasserstoff.

Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, liefert, mit Phosphorchlorid behandelt, Benzoylchlorid, $C_{14}H_5O_2Cl$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = C_{14}H_5O_2Cl + PO_2Cl_3 + HCl.$$

Einwirkung des Phosphoroxychlorids.

52. Das Phosphoroxychlorid äussert besonders starke Einwirkung auf die Alkalisalze der organischen Säuren. Je nach dem angewendeten Mengenverhältniss entsteht hierbei entweder ein organisches Chlorid, oder eine wasserfreie organische Säure neben phosphorsaurem Alkali und Chlormetall.

Setzt man z. B. zu 3 Aeq. trocknem benzoësauren Kali 1 Aeq.

Phosphoroxychlorid, so verflüchtigt sich Benzoylchlorid, $C_{14}H_5O_2Cl$, und der Rückstand enthält phosphorsaures Kali:

$$3(KO.C_{14}H_5O_3) + PO_2Cl_3 = 3(C_{14}H_5O_2Cl) + 3KO.PO_5.$$

Wendet man aber doppelt soviel benzoësaures Kali an, so erhält man wasserfreie Benzoësäure; man kann annehmen, dass hierbei zuerst Benzoylchlorid frei wird, welches mit einem anderen Theil des benzoësauren Kalis sich in wasserfreie Benzoësäure und Chlorkalium umsetzt. Es ist nämlich:

$$C_{14}H_5O_2Cl + KO.C_{14}H_5O_3 = 2(C_{14}H_5O_3) + KCl.$$

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

53. Manche organische Verbindungen scheiden aus dem Schwefelwasserstoff Schwefel ab, und nehmen den Wasserstoff in ihre Zusammensetzung auf. So geht das Chinon, $C_{12}H_4O_4$, in Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$, über.

Den Nitroverbindungen (47.) werden durch Schwefelwasserstoff meistens 4 Aeq. Sauerstoff entzogen, während 2 Aeq. Wasserstoff in die organische Verbindung eintreten. Man nimmt an, dass die Untersalpetersäure, NO_4, hierbei in Amid, NH_2, verwandelt wird. Es scheidet sich Schwefel ab. — Das Nitrobenzol, $C_{12}H_5NO_4$, geht z. B. bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Anilin, $C_{12}H_7N$, über, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6HS = C_{12}H_7N + 4HO + 6S.$$

Am besten lässt man den Schwefelwasserstoff in der Weise einwirken, dass man Alkohol zuerst mit Ammoniak, hierauf mit Schwefelwasserstoff sättigt und die organische Substanz damit erwärmt.

Einwirkung der Alkalien.

54. Die fixen Alkalien bewirken in Folge ihrer grossen Neigung sich mit Säuren zu vereinigen, häufig die Bildung von Säuren aus organischen Substanzen, welche für sich keine sauren Eigenschaften besitzen. In den wässerigen oder alkoholischen Auflösungen geschieht dies meistens unter Aufnahme der Elemente des Wassers.

Das Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, wird durch Kochen mit Kalilauge in isatinsaures Kali verwandelt:

$$C_{16}H_5NO_4 + HO + KO = KO.C_{16}H_6NO_5.$$

Beim Erwärmen mit festem Kalihydrat verwandeln sich die meisten organischen Stoffe in Säuren, indem sie den Sauerstoff des Wassers aufnehmen und Wasserstoff entbinden.

Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat in benzoësaures Kali über:

$$C_{14}H_6O_2 + HO.KO = KO.C_{14}H_5O_3 + 2H.$$

Das Erwärmen mit wässeriger oder alkoholischer Kalihydratlösung verursacht häufig die Spaltung gepaarter Verbindungen in ähnlicher Weise, wie wir es bei der verdünnten Schwefelsäure sahen. Meistens verbindet sich das Kali hierbei mit dem einen Product der Spaltung. Die stickstoffhaltigen Stoffe geben beim Erwärmen mit Kalilauge oft Ammoniak oder organische Basen, während sich eine Säure mit dem Kali vereinigt. Fast immer tritt dieses ein, wenn man die stickstoffhaltigen organischen Stoffe bei Rothglühhitze mit Kalihydrat in Berührung bringt. Der Kohlenstoff derselben verbrennt in diesem Falle auf Kosten des Sauerstoffs im Kalihydrat zu Kohlensäure, welche mit dem Kali in Verbindung tritt; der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, oder mit einem Theil des Kohlenstoffs zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen, oder er entweicht in freiem Zustande. Auf dieses Verhalten gründet sich eine Methode der Stickstoffbestimmung organischer Stoffe (16.).

Statt reines Kalihydrat anzuwenden, ist es bequemer, sich einer Mischung von Kalk und Kalihydrat (oder Natronhydrat) zu bedienen, die beim Glühen nicht schmilzt, sondern nur zusammensintert. Man nennt diese Mischung kurz Kali-Kalk. Die Erdalkalien verhalten sich den Alkalien in den meisten Fällen ähnlich, aber sie wirken weniger kräftig.

Einwirkung des Ammoniaks.

55. Das Ammoniak vereinigt sich mit den organischen Säuren in der nämlichen Weise wie mit den unorganischen Säuren, insofern nämlich stets in den neutralen Salzen die wasserfreie Säure mit 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser verbunden ist, so dass also zu dem Säurehydrat 1 Aeq. Ammoniak, ohne Abscheidung von Wasser, getreten ist. So geht das Essigsäurehydrat, $HO.C_4H_3O_3$, mit Ammoniak in essigsaures Ammoniak, $NH_3HO.C_4H_3O_3$, über.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf organische Chloride (Bromide, Jodide) tritt 1 Aeq. Wasserstoff mit dem Chlor (Brom, Jod) in Verbindung, während das organische Radical den ausgetretenen Wasserstoff in dem Ammoniak vertritt; z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorbenzoyl}} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} N = HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right\} N}_{\text{Benzamid.}}$$

Auch wasserfreie organische Säuren verhalten sich ähnlich insofern ein Amid und ein Säurehydrat entsteht:

$$\underbrace{2\,(C_{14}H_5O_3)}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure}} + NH_3 = \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}}$$

Einwirkung der Oxyde der schweren Metalle.

56. Die Oxyde der schweren Metalle, besonders die Hyperoxyde oder die Oxyde der edlen Metalle, wirken auf die organischen Stoffe oxydirend, indem sie Sauerstoff an die organischen Körper abgeben, und dabei in niedere Oxydationsstufen oder selbst in regulinische Metalle übergehen. Beim Zusammenreiben mit trocknem Bleihyperoxyd fangen manche Körper Feuer, z. B. Weinsäure, und verbrennen vollständig, wie beim Glühen an der Luft. Die Einwirkung der Hyperoxyde wird durch die Gegenwart verdünnter Säuren, z. B. Schwefelsäure, noch begünstigt, indem diese Säuren sich mit dem niedrigeren basischen Oxyd zu Salzen vereinigen. Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, geht z. B. beim Zusammenkommen mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, und Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über.

Auch das Kupferoxyd wirkt, besonders in Gegenwart von Alkali, oxydirend auf organische Substanzen, und geht selbst in Kupferoxydul oder metallisches Kupfer über. Eine Traubenzuckerlösung, welche man mit Kupfervitriol und Kalilauge versetzt hat, scheidet beim Stehen Kupferoxydul, Cu_2O, ab.

Zersetzungen durch Einwirkung der Hitze.

57. Wenn man auch annehmen kann, dass alle einfachen Stoffe in einer hinreichend hohen Temperatur sich in Gase verwandeln können (was in neuerer Zeit an vielen Metallen durch den Versuch bewiesen ist), so folgt daraus noch nicht, dass auch alle Verbindungen in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können. In höherer Temperatur zeigt sich oft die Affinität der Elemente in anderer Weise, als bei gewöhnlicher Temperatur, und es treten daher in der Wärme häufig Veränderungen der zusammengesetzten Stoffe ein.

Es giebt viele organische Stoffe, welche unzersetzt in Dampfform übergehen können, und welche sich daher, ohne eine Veränderung zu erleiden, destilliren lassen. Leitet man diese Körper aber in Dampfform durch eine zum Weissglühen erhitzte Röhre, so erleiden sie eine Zersetzung, in welcher rein unorganische Pro-

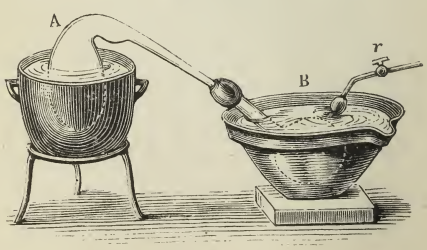
ducte, z. B. Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w., auftreten. Die Temperatur, in welcher die Zersetzung eintritt, ist für verschiedene Verbindungen nicht dieselbe. Bei manchen organischen Körpern liegt die Zersetzungstemperatur dem Siedepunkte sehr nahe, und in diesem Falle destilliren sie nur theilweise unzersetzt. Man kann die Destillation erleichtern, wenn man dieselbe im luftleeren Raum vornimmt, weil dadurch der Siedepunkt erniedrigt wird, oder wenn man die Substanz in einem Gasstrom erhitzt, welcher auf sie keine chemische Einwirkung äussert. Bringt man Indigblau auf ein Uhrglas, deckt dieses mit einem zweiten Uhrglas zu, und erhitzt das untere, so sublimirt das Indigblau in prächtig purpurfarbenen Blättchen, aber ein Theil davon wird stets zersetzt, und es bleibt daher ein kohliger Rückstand. Wirft man dagegen auf eine mässig erhitzte Silberplatte feinzertheiltes Indigblau, so verdampft es in der Luft, ohne eine Spur von Kohle zu hinterlassen.

Organische Substanzen, welche in der Hitze leicht eine Veränderung erleiden, destillirt man am besten im luftleeren Raum, wodurch der Siedepunkt bedeutend niedriger gerückt wird. Am einfachsten benutzt man hierbei folgenden Apparat.

Man bringt die zu destillirende Substanz in eine Retorte *A* (Fig. 13), welche mit einer tubulirten Vorlage in Verbindung steht und durch Siegellack luftdicht daran befestigt ist. In dem Tubulus der Vorlage wird eine mit einem Hahn versehene Bleiröhre luftdicht angebracht, welche mit der Luftpumpe in Verbindung steht.

Man erhitzt die Retorte *A* im Wasser- oder Oelbad, erkaltet die Vorlage *B* durch Umgeben mit Eis oder kaltem Wasser, und

Fig. 13.



pumpt sie leer, worauf man sie durch Umdrehen des Hahns *r* von der Verbindung mit der Luftpumpe abschliessen kann.

58. Durch Vermischen der organischen Substanzen mit Salzen, Kiesel, Ziegelmehl u. s. w. wird die Destillation derselben dagegen erschwert, und sie erleiden weit leichter eine Zersetzung. Es rührt dies daher, dass diese Beimengungen sich stärker erhitzen lassen, und auf den mit ihnen in Berührung kommenden Dampf des unzersetzten Körpers zersetzend einwirken, ähnlich wie wenn man den Dampf durch eine glühende Röhre leitet.

Die unzersetzt nicht flüchtigen organischen Körper erleiden hierbei meistens eine derartige Verwandlung, dass der Sauerstoff derselben sich mit einem Theile des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak verbindet, wobei Kohle zurückbleibt, die nur sehr wenig Wasserstoff und Sauerstoff, dagegen bei stickstoffhaltigen Stoffen viel Stickstoff zurückhält.

Lässt man die Temperatur hierbei allmälig sich erhöhen, so treten anfangs sauerstoffreiche Stoffe, z. B. Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Holzgeist, $C_2H_4O_2$, auf, später erscheinen sauerstoffärmere, z. B. Phenylsäure, $C_{12}H_6O_2$, oder Kohlenwasserstoffe, z. B. Sumpfgas, C_2H_4, ölbildendes Gas, C_4H_4, und Naphtalin, $C_{20}H_8$. Ausserdem bilden sich flüchtige Oele von üblem Geruch, die sogenannten Brandöle, oder zähe, dunkle Stoffe, Brandharze genannt; bei Gegenwart von Stickstoff sind den Producten stets organische Basen, z. B. Anilin, $C_{12}H_7N$, beigemengt. Je langsamer die Temperatur bei der trocknen Destillation sich erhöht, um so mehr Kohle bleibt zurück, weil um so mehr Sauerstoff sich mit Wasserstoff verbunden hat.

59. Die einfacher zusammengesetzten organischen Stoffe erleiden beim Erhitzen für sich häufig sehr einfache Zersetzungen, wobei entweder nur Wasser, oder nur Kohlensäure, oder Kohlensäure und Wasser austritt, wodurch neue, meist flüchtige Producte von noch einfacherer Zusammensetzung entstehen. Wir wollen einige Beispiele hierzu anführen.

Die Aepfelsäure, $C_8H_6O_{10}$, geht beim Erhitzen auf 200° in Wasser und Maleïnsäure, $C_8H_4O_8$, über, nach der Gleichung:

$$C_8H_6O_{10} = C_8H_4O_8 + 2HO.$$

Die Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$, zerfällt bei 210° in Kohlensäure und Pyrogallussäure, $C_{12}H_6O_6$:

$$C_{14}H_6O_{10} = C_{12}H_6O_6 + 2CO_2.$$

Die Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, liefert bei der Destillation

neben Wasser und Kohlensäure auch Brenzweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, nach der Gleichung:

$$2\,(C_8H_6O_{12}) = 6\,CO_2 + 4\,HO + C_{10}H_8O_8.$$

60. Die im freien Zustande flüchtigen Säuren erleiden eine Zersetzung, wenn man sie in ihren Verbindungen mit nicht flüchtigen Basen erhitzt. Es sind hier hauptsächlich zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Erhitzt man die trocknen Alkali- oder Erdalkalisalze der Säuren, so bleibt kohlensaures Salz zurück, und die übrigen Elemente entweichen in Form einer flüchtigen Verbindung. Der essigsaure Kalk, $CaO \cdot C_4H_3O_3$, entwickelt beim Erhitzen auf 400° Aceton, $C_6H_6O_2$, und hinterlässt kohlensauren Kalk; man hat hier die Gleichung:

$$2\,(CaO \cdot C_4H_3O_3) = 2\,(CaO \cdot CO_2) + C_6H_6O_2.$$

2. Erhitzt man die organische Säure dagegen mit überschüssigem Kalk, oder das Kalksalz mit Kalkhydrat, so werden 2 Aeq. Kohlensäure gebildet, die mit dem Kalk in Verbindung treten, und der Rest entweicht als flüchtige Verbindung. In der Regel entsteht hierbei eine sauerstofffreie Verbindung.

Die Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, liefert, mit überschüssigem Kalk destillirt, Benzol, $C_{12}H_6$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + 2\,CaO = C_{12}H_6 + 2\,(CaO \cdot CO_2).$$

Die Anisylsäure, $C_{16}H_8O_6$, giebt dagegen unter denselben Umständen Anisol, $C_{14}H_8O_2$, also einen sauerstoffhaltigen Körper. Die Gleichung:

$$C_{16}H_8O_6 + 2\,CaO = C_{14}H_8O_2 + 2\,(CaO \cdot CO_2),$$

welche diese Zersetzung darstellt, ist dagegen der obigen ganz entsprechend.

Freiwillige Zersetzung der organischen Stoffe.

61. Unter den unorganischen Verbindungen kennt man viele, deren Elemente durch so geringe Affinität zusammengehalten sind, dass sie gewissermaassen nur durch die Trägheit der Materie bestehen, und bei der schwächsten Einwirkung eine Veränderung erleiden. Der Jodstickstoff und Chlorstickstoff z. B. zersetzen sich schon bei der leisesten Berührung mit einem fremden Körper. Das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt sich, so wie es ent-

standen, unaufhörlich, aber allmälig, und nach kurzer Zeit ist es vollständig in Wasser und Sauerstoff zerfallen. In ähnlicher Weise zersetzen sich manche organische Stoffe, namentlich solche von sehr complicirter Zusammensetzung, freiwillig, d. h. ohne weitere Einwirkung chemischer Mittel, und zerfallen in einfacher zusammengesetzte Stoffe, welche unter den Verhältnissen, in welchen sie entstanden, keiner weiteren Veränderung mehr fähig sind, unter geänderten Umständen aber wieder eine neue Zersetzung erleiden können.

Man nennt diese freiwillig eintretende Zersetzung der organischen Stoffe Fäulniss, und die Substanzen selbst erhalten die Bezeichnung fäulnissfähige Stoffe. Zum Eintreten der Fäulniss sind gewisse Bedingungen nothwendig, bei deren Ausschluss sie nicht erfolgt. Die Fäulniss tritt nur bei einer gewissen Temperatur ein, welche über 0° und unter 100° liegt, am besten bei 20 bis 30°; Frostkälte und Siedehitze heben sie auf; sie erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, und es ist eine, wenn auch vorübergehende Berührung mit Sauerstoff nothwendig. Hat die Fäulniss einmal begonnen, so kann man den Zutritt von Sauerstoff abhalten, ohne dass damit die Fäulniss selbst aufhört.

Zu den fäulnissfähigen Stoffen gehören besonders die stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheile der Thiere und der Pflanzen, welche man unter dem Namen albuminartige Körper begreift, z. B. Eiweiss, Käsestoff, die Substanz der Muskeln und Membranen, Schleim u. s. w.

Die bei der Fäulniss entstehenden Producte sind nicht verschieden von den durch Einwirkung starker Säuren oder Alkalien aus denselben Körpern darstellbaren Stoffen.

Die Verbindungen dieser Stoffe mit arseniger Säure, Einfach-Chlorquecksilber und anderen Metallsalzen, sowie mit Gerbstoff, Kreosot, sind der Fäulniss nicht fähig, und aus diesem Grunde wird die Fäulniss durch Zusatz solcher Stoffe verhindert.

62. Kommt ein im Zustande der Fäulniss befindlicher Körper mit einem anderen für sich der Fäulniss nicht fähigen organischen Stoff in Berührung, so erleidet letzterer häufig auch eine Zersetzung. Es findet hierbei gewissermaassen eine Uebertragung des Zustandes der Umsetzung von dem einen Körper, dessen Moleküle in Bewegung begriffen sind, auf den anderen statt. Die hierdurch in dem zweiten Körper bewirkte Zersetzung nennt man Gährung, und der in Fäulniss begriffene Stoff, welcher die Gäh-

rung veranlasst, erhält in Bezug darauf den Namen Ferment. Das Ferment selbst nimmt an dem Zerfallen des gährenden Stoffes keinen Antheil, insofern seine Elemente nicht in die Producte der Gährung eintreten. Ein und derselbe organische Stoff erleidet, je nach der Natur des Fermentes und den Verhältnissen, sehr verschiedenartige Zersetzungen, und liefert daher mannigfaltige Gährungsproducte. Der Rohrzucker, $C_{12}H_{11}O_{11}$, verwandelt sich z. B. in Berührung mit verschiedenen Fermenten entweder in Traubenzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, oder in Milchsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$; Gummi, $C_{12}H_{11}O_{11}$; Mannit, $C_6H_7O_6$; Alkohol, $C_4H_6O_2$, und Kohlensäure, oder in Buttersäure, $C_8H_8O_4$, Propionsäure, $C_6H_6O_4$, Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Kohlensäure und Wasserstoff.

Zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder Körper eines eigenthümlichen Fermentes in einem bestimmten Zustande der Zersetzung.

Der frische Labmagen verursacht die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure; derselbe Labmagen verwandelt in einem anderen Stadium der Fäulniss den Milchzucker in Alkohol und Kohlensäure. Das Amygdalin der bitteren Mandeln erleidet in Berührung mit einem in den süssen und bitteren Mandeln enthaltenen Stoff, der Synaptase, eine Zersetzung in Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Zucker. Man kennt kein anderes Ferment, welches dieselbe Zersetzung zu bewirken im Stande wäre.

Ausser dem Zustand des Fermentes hat indessen auch die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die bei der Gährung entstehenden Producte. Der Zucker, welcher bei 10 bis 20° die Alkoholgährung durch ein gewisses Ferment erleidet, verwandelt sich, wenn man die Temperatur auf 35° erhöht, in Milchsäure und Gummi.

63. Kommt ein im Zustand der Gährung befindlicher Körper mit Sauerstoff in Berührung, so nimmt der Sauerstoff an der Zersetzung Antheil, und der Körper erleidet eine bei niederer Temperatur stattfindende Oxydation, welche man Verwesung nennt. Der gährende Körper nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in andere Producte. Sehr häufig tritt hierbei Kohlensäure auf.

Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, geht z. B. in Berührung mit faulenden Stoffen (Ferment) und Sauerstoff in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über:

$$C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO.$$

Zu dem Eintreten der Verwesung bedarf es derselben Bedingungen wie zu der Fäulniss, nur muss ausserdem noch Sauerstoff vorhanden sein. Schliesst man diesen ab, so hört die Verwesung auf. Alle Umstände, welche die Fäulniss aufheben, vernichten daher auch die Verwesung.

64. Durch die Fäulniss, Gährung und Verwesung verschwinden die Thiere und Pflanzen nach ihrem Tode unseren Augen, indem nur die nicht flüchtigen Mineralbestandtheile, wie z. B. die Knochen, zurückbleiben. Alle organischen Stoffe werden bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff zuletzt in flüchtige Producte, namentlich in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak verwandelt, welche von Neuem den Pflanzen als Nahrung dienen.

Die verschiedenen Methoden der Conservirung organischer Stoffe gründen sich auf die oben angeführten Thatsachen.

Bringt man fäulnissfähige Stoffe mit Salz, Zucker, Weingeist und ähnlichen Mitteln zusammen, so wird ihnen das zum Eintreten der Fäulniss nöthige Wasser entzogen, und sie erhalten sich daher unverändert. Denselben Zweck erreicht man durch Trocknen bei höherer Temperatur. Durch das Räuchern wird aber ausser dem Trocknen noch ein anderer Zweck erreicht, indem die Stoffe mit Kreosot, flüchtigen Oelen u. s. w. durchdrungen und so in, der Fäulniss nicht mehr fähige Stoffe verwandelt werden.

Die Conservirung der Speisen nach der Appert'schen Methode, wobei die in hermetisch zugelötheten Blechbüchsen aufbewahrten Speisen auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzt werden, beruht darauf, dass auch die schon eingetretene Fäulniss durch die Siedehitze aufgehoben, und dass gleichzeitig der eingeschlossene Sauerstoff von den organischen Substanzen aufgenommen wird. So lange zu den Speisen kein Sauerstoff treten kann, halten sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, von dem Momente der Berührung mit Sauerstoff an tritt die Fäulniss ein, welche aber durch Erhitzen zum Kochen wieder aufgehoben werden kann.

Um anatomische Präparate haltbar zu machen, behandelt man sie mit einer Lösung von Einfach-Chlorquecksilber (Sublimat) oder mit Chlorzink, arseniger Säure u. s. w.

Die Hauptmasse des Holzes, die Zellensubstanz, ist der Fäulniss nicht fähig, aber durch die Gegenwart albuminartiger Stoffe in dem Holz, welche unter geeigneten Umständen in Fäulniss

übergehen können, tritt oft eine Zerstörung der Holzfaser ein. Man verhindert diese entweder durch Entfernung der fäulnissfähigen Stoffe aus dem Holz (Auslaugen des Holzes mit Wasser), oder man bringt die Substanzen hinzu, welche das Eintreten der Fäulniss verhindern (antiseptische Mittel). Man tränkt z. B. das Holz mit Sublimatlösung oder mit holzessigsaurem Eisenoxyd, in welch letzterem Falle die Gegenwart von Brandölen (Kreosot) besonders wirksam ist.

I. Einfache Verbindungen der säurebildenden Radicale.

65. Die organischen Säuren haben mit den unorganischen Säuren die grösste Aehnlichkeit: sie vereinigen sich mit den Basen zu Salzen, und neutralisiren selbst die Alkalien meistens vollkommen; durch stärkere Säuren wird die schwächere aus ihren Verbindungen abgeschieden; die Salze derselben zeigen beim Vermischen mit anderen Salzen unter geeigneten Umständen doppelte Zersetzung, und die Bedingungen zum Eintritt derselben sind dieselben, wie für die unorganischen Säuren.

Die organischen Säuren enthalten im freien Zustande sämmtlich Wasserstoff, die meisten ausserdem auch Sauerstoff. Die sauerstofffreien Säuren müssen, entsprechend den unorganischen sogenannten Wasserstoffsäuren, als Verbindungen von Radicalen mit Wasserstoff betrachtet werden, welch' letzterer durch Metalle ersetzt werden kann. Bei ihrer Vereinigung mit Metalloxyden wird Wasser abgeschieden, während das Metall die Stelle des Wasserstoffs in der Säure vertritt.

Die Cyanwasserstoffsäure, HCy, setzt sich mit Silberoxyd in Cyansilber und Wasser um:

$$HCy + AgO = AgCy + HO.$$

Die sauerstoffhaltigen Säuren kann man in Uebereinstimmung mit den unorganischen Säuren als Hydrate betrachten; bei ihrer Vereinigung mit Metalloxyden wird gleichfalls Wasser abgeschieden, während das Metalloxyd die Stelle des Wassers einnimmt.

Das Essigsäurehydrat, $HO \cdot C_4H_3O_3$, bildet mit Silberoxyd essigsaures Silberoxyd und Wasser:

$$HO \cdot C_4H_3O_3 + AgO = AgO \cdot C_4H_3O_3 + HO.$$

Vergleicht man die Zusammensetzung des Essigsäurehydrats mit der des Silbersalzes, so sieht man, dass beide nur dadurch verschieden sind, dass letzteres 1 Aeq. Silber statt 1 Aeq. Wasserstoff enthält. Man kann daher in Uebereinstimmung mit den sauerstofffreien Wasserstoffsäuren auch in den sauerstoffhaltigen Säuren ein oder mehrere Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoff annehmen.

66. In Betreff der Radicale der sauerstoffhaltigen Säuren sind die Ansichten der Chemiker getheilt. Einige nehmen an, dass sämmtlicher Sauerstoff der Säuren ausserhalb des organischen Radicals sich befinde, so dass also sauerstofffreie Radicale die Grundlage aller Säuren bildeten, während Andere einen Theil des Sauerstoffs als einen Bestandtheil des organischen Radicals ansehen. Je nachdem man nun ferner in den Säuren entweder fertig gebildetes Wasser oder nur Wasserstoff annimmt erhält man in letzterem Falle wieder zwei Ausdrucksweisen für die Zusammensetzung der Säuren. Wir wollen dies an einem Beispiele zeigen. Die concentrirte Essigsäure besitzt die Formel $C_4H_4O_4$, in ihren Salzen befindet sich an der Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. eines Metalls.

Die nähere Anordnung der Elemente lässt sich durch folgende Schemata darstellen:

	Radical C_4H_3.	Radical $C_1H_3O_2$.	
Essigsäure	$\left.\begin{matrix}HO\\(C_4H_3)O_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}HO\\(C_4H_3O_2)O\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	
Essigsaure Salze . . .	$\left.\begin{matrix}MO\\(C_4H_3)O_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}MO\\(C_4H_3O_2)O\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}M\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$.	

Man kennt keine Thatsache, welche sich nicht durch jede der drei Theorien erklären liesse, so dass eine Entscheidung zu Gunsten der einen oder der anderen Ansicht gegenwärtig nicht möglich ist. Die letztere Darstellungsweise empfiehlt sich indessen in den meisten Fällen dadurch, dass sie die Verwandlungen der Säuren am übersichtlichsten darstellt, wogegen die jetzt gebräuchliche Nomenclatur derselben weniger entspricht. Wir werden daher in dem Folgenden die Zusammensetzungsweise nach der Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale neben der Theorie der sauerstofffreien Radicale anführen.

67. Die Mehrzahl der organischen Säuren kennt man jetzt auch im sogenannten wasserfreien Zustande, oder als Anhydride. Einige Säuren verlieren schon beim Erhitzen für sich Wasser, andere erhält man wasserfrei durch Behandlung der trocknen Alkalisalze mit Phosphoroxychlorid (52.). Die wasserfreien Säuren

oder Anhydride sind grossentheils in Wasser unlöslich, aber in Alkohol löslich, und reagiren alsdann nicht sauer. In Berührung mit Wasser nehmen sie, einige nur langsam, andere sogleich Wasser auf und verwandeln sich dadurch in sauer reagirende Säurehydrate (eigentliche Säuren). Mit den Metalloxyden, namentlich den Alkalien, vereinigen sie sich direct zu Salzen.

Nach der Theorie der sauerstofffreien Radicale nimmt man an, dass die Anhydride der in den Säurehydraten mit Wasser und in den Salzen mit Metalloxyden verbundene Stoff seien; anders verhält es sich, wenn man auch die sauerstoffhaltigen Säuren den Wasserstoffsäuren ähnlich zusammengesetzt denkt. Nach letzterer Theorie ist z. B. die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2;$$

d. h. beide Aeq. Wasserstoff in der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ sind durch das Radical des Säurehydrats vertreten. Beim Zusammenkommen mit Wasser findet zwischen 2 Aequivalenten eine doppelte Zersetzung statt.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Letztere Ansicht erklärt besonders einfach die Verbindung, welche zwischen verschiedenen wasserfreien Säuren stattfinden kann. So kennt man ein Anhydrid, welches die Radicale von Benzoësäure und von Essigsäure gleichzeitig enthält. Seine Zusammensetzung ist:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Mit Wasser zerfällt es in Benzoësäure und Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

68. Die Säureradicale bilden ferner Verbindungen mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und anderen Elementen. Bei der Annahme sauerstofffreier Radicale müssen diese Verbindungen als Oxychloride, Oxybromide, Oxysulfide u. s. w. betrachtet werden. Wir wollen folgende Verbindungen des Radicals der Benzoësäure anführen:

	Radical $C_{14}H_5O_2$.	Radical $C_{14}H_5$.
Benzoësäurehydrat	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$(C_{14}H_5)O_3 + HO$.
Benzoëanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$	$2[(C_{14}H_5)O_3]$.

	Radical $C_{14}H_5O_2$.	Radical $C_{14}H_5$.
Benzoëessigsäure	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_3\\(C_4H_3)O_3\end{matrix}\right\}$.
Benzoylwasserstoff	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$	$(C_{14}H_5)O + HO$.
Benzoylchlorid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$.
Benzoylbromid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\Br\end{matrix}\right\}$.
Benzoyljodid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\J\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\J\end{matrix}\right\}$.
Benzoylsulfid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\S\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\S\end{matrix}\right\}$.
Benzoylcyanid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cy\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\Cy\end{matrix}\right\}$.
Benzoylamid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$.

69. Im Vorhergehenden haben wir nur auf die Säuren Rücksicht genommen, welche in ihren neutralen Salzen 1 Aeq. Metall enthalten (einbasische Säuren). Wie bei den unorganischen Säuren kennt man aber auch bei den organischen Säuren mehrbasische; letztere enthalten in einem Molekül, welches sich nicht theilen lässt, mehrere Aequivalente Wasserstoff, welcher ganz oder theilweise durch Metalle vertreten werden kann. Als Säurehydrate betrachtet, enthalten sie mehrere Aequivalente durch Metalloxyde vertretbares Wasser. Man kennt besonders zweibasische und dreibasische Säuren. Eine zweibasische Säure kann in der Regel zwei verschiedene Salze mit demselben Metall bilden, indem entweder 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall, oder 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Metall vertreten sind.

Ein Molekül einer zweibasischen Säure sättigt daher 2 Moleküle Basis (MO) und ist daher 2 Molekülen einbasischer Säuren äquivalent.

Die dreibasischen Säuren enthalten in einem Molekül 3 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Da auch hier die Vertretung nur theilweise stattzufinden braucht, so können solche Säuren dreierlei Salze bilden; entweder werden 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Metall ersetzt (neutrale Salze) oder 2 Aeq. Wasserstoff werden durch 2 Aeq. Metall vertreten, das dritte bleibt unverändert in der Verbindung, oder endlich wird nur 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall ersetzt und 2 Aeq. Wasserstoff behalten ihren Platz (saure Salze).

70. Was die nähere Constitution dieser mehrbasischen Säuren betrifft, so lässt sie sich der der einbasischen Säuren entsprechend annehmen, doch kennt man die Radicale derselben weniger.

Wenn man die sauerstoffhaltigen organischen Säuren von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$ ableitet, so leiten sich die mehrbasischen Säuren von der secundären und tertiären Grundform $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} O_6$ ab.

Die Bernsteinsäure, $2HO.C_8H_4O_6$, kann daher entweder als das Hydrat der wasserfreien Säure $C_8H_4O_6$ angesehen werden, oder auch als eine Wasserstoffverbindung, welche das 2 Aeq. Wasserstoff vertretende Radical $C_8H_4O_4$ (Succinyl) enthält:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4;$$

man kann in letzterem Falle auch annehmen, dass zwei einbasischen Säuren entsprechende Moleküle sich zu einem einzigen Molekül vereinigt haben:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2\end{matrix}\right\}.$$

In derselben Weise lassen sich die dreibasischen Säuren ansehen als entstanden durch Vereinigung dreier Moleküle einbasischer Säuren zu einem einzigen Molekül. Die Cyansäure, $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} O_2$, geht unter gewissen Umständen in die dreibasische Cyanursäure über:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} O_2\\\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} O_2\\\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} O_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\} O_6.$$

Es ist indessen keineswegs nothwendig, dass ein durch Verdreifachung desselben Radicals entstandenes neues Radical in diesen dreibasischen Säuren enthalten ist, man kann auch ein untheilbares Radical oder eine Vereinigung unter sich verschiedener Radicale in den mehrbasischen Säuren annehmen.

71. Die Erkennung, ob eine Säure einbasich, zweibasich oder dreibasisch sei, ist meistens schwierig, da jede einbasische Säure, wenn man ihr Molekül zweifach oder dreifach so gross als das

Aequivalent annimmt, dadurch als zwei- oder dreibasische Säure erscheint. Es handelt sich also darum das Molekül der Säure zu bestimmen, d. h. die untheilbare Anzahl der Aequivalente, welche zu der Verbindung zusammengetreten sind.

Man kann folgende Kennzeichen für die mehrbasischen Säuren anführen:

1. Sie bilden leicht saure Salze, die zweibasischen Säuren ein saures Salz, die dreibasischen Säuren zwei verschiedene saure Salze. Aber auch die einbasischen Säuren vereinigen sich zuweilen mit den neutralen Salzen zu den sauren Salzen der mehrbasischen Säuren entsprechenden Verbindungen, so dass dieser Charakter nicht entscheidend ist.

2. Sie bilden Salze in welchen gleichzeitig zwei oder drei verschiedene Metalle enthalten sind. Da sie nämlich in einem Molekül 2 oder 3 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, so kann dieser durch zwei oder drei verschiedene Metalle ersetzt werden. So bildet die Weinsäure ein Salz, worin gleichzeitig 1 Aeq. Wasserstoff durch Kalium, ein zweites durch Natrium ersetzt ist.

Auch dieser Charakter ist indessen nicht völlig bezeichnend für die mehrbasischen Säuren, da zuweilen zwei verschiedene Salze einer einzigen Säure sich zu einem Doppelsalze vereinigen.

3. Die zweibasischen Säuren verlieren gewöhnlich beim Erhitzen für sich 2 Aeq. Wasser und verwandeln sich in Anhydride; die einbasischen Säuren sind meistens ohne Zersetzung flüchtig; die dreibasischen Säuren zerfallen beim Erhitzen in zweibasische oder einbasische Säuren.

4. Ein charakteristisches Kennzeichen für die mehrbasischen Säuren liefert ihr Verhalten gegen Ammoniak. Bringt man eine wasserfreie Säure (Anhydrid) mit trocknem Ammoniak zusammen, so entsteht eine Ammonium- und eine Amid-Verbindung, indem 2 Aeq. Säure und 2 Aeq. Ammoniak in Wechselwirkung treten:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Wasserfreie Essigsäure} & \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 \\ \text{Ammoniak} \ldots\ldots & N_2H_6 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 & \text{essigsaures Ammoniak} \\ \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} & \text{Acetamid.} \end{array}\right.$$

Das essigsaure Ammoniak und das Acetamid trennen sich von einander.

Ist dagegen die wasserfreie Säure zweibasisch, so tritt dieselbe Zersetzung ein, aber man erhält nur eine einzige untheilbare Verbindung:

2 Aeq. wasserfreie Weinsäure . . . . . $C_8H_4O_{10}$ } = { $C_8H_6NO_{10}$ } tartraminsaures
2 Aeq. Ammoniak . . N_2H_6 } = { NH_4 } Ammoniak.

Während nämlich 2 Aeq. Essigsäure 2 Moleküle darstellen und sich daher theilen lassen, sind 2 Aeq. Weinsäure ein untheilbares Molekül.

In ähnlicher Weise verhalten sich die mehrbasischen Säuren gegen Aethyloxyd verschieden von den einbasischen Säuren, doch können wir die näheren Verhältnisse erst später darlegen.

Von den säurebildenden Radicalen enthalten einige Stickstoff, die meisten sind frei von Stickstoff. Wir wollen beide getrennt von einander beschreiben.

Stickstoffhaltige Radicale und ihre Verbindungen.

72. Unter den stickstoffhaltigen Radicalen ist das Cyan, C_2N, am wichtigsten; durch Vereinigung desselben mit Metallen oder Stickstoff entstehen zusammengesetztere Radicale wie:

Ferrocyan . . . . . : $C_6\ N_3\ Fe$,
Ferridcyan . . . . . $C_{12}N_6\ Fe_2$,
Kobaltidcyan . . . . . $C_{12}N_6\ Co_2$,
Platincyan . . . . . $C_4\ N_2\ Pt$,
Mellan . . . . . $C_{18}N_{13}$.

Ausserdem kann man ein aus Cyan und Schwefel gepaartes Radical, das Schwefelcyan oder Rhodan, C_2NS_2, annehmen.

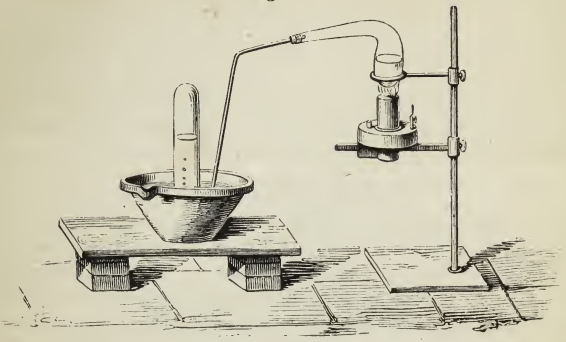
Cyan: $C_2N = Cy$.

73. Das Cyan, welches aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht, bildet sich, so oft Kohlenstoff und Stickstoff in starker Glühhitze mit einem Alkali-Metall zusammenkommen, am leichtesten aber, wenn nicht freier Stickstoff, sondern stickstoffhaltige Verbindungen mit Kohlenstoff und Alkalien geglüht werden. Einige Verbindungen des Cyans finden sich in der organischen Natur.

Man stellt das Cyan aus dem Cyanquecksilber, ähnlich wie man den Sauerstoff aus Quecksilberoxyd gewinnt, durch Erhitzen dar, und wendet dabei den in Fig. 14 dargestellten Apparat an. Cyan und Quecksilber trennen sich hierbei, und da ersteres ein gasförmiger Körper ist, so kann man es in Gasleitungsröhren in die zu seiner Aufnahme bestimmten Gefässe führen. Das

Cyangas ist farblos, von 1,8064 specif. Gewicht. Unter einem Druck von 2,7 Atmosphären verwandelt es sich bei 0° in eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 0,866 specif. Gewicht, welche

Fig. 14.



bei — 35° zu einer strahligen, eisähnlichen Masse erstarrt. Das Cyangas hat einen eigenthümlichen stechenden Geruch, welcher an den der Blausäure erinnert. An der Luft entzündet, verbrennt es mit purpurfarbiger Flamme, unter Freiwerden von Stickstoff, zu Kohlensäure. Wasser löst sein vier- bis fünffaches Volum von Cyangas auf und verliert dasselbe beim Erwärmen wieder leicht. Alkohol nimmt etwa sein 22faches Volum Cyangas auf. Bei längerem Stehen in einer verschlossenen Flasche färbt sich diese Lösung braun, und das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoff und dem Sauerstoff des Wassers zu Cyanwasserstoffsäure und Cyansäure, welche beide weitere Zersetzungen erleiden, wodurch kohlensaures Ammoniak, oxalsaures Ammoniak, Harnstoff und andere Producte entstehen.

Die durch die Formel C_2N dargestellte Menge Cyan bildet 2 Vol. Gas; manche Chemiker verdoppeln daher die Formel des freien Cyans und schreiben sie $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_2N\end{matrix}\right\}$, wonach sie 4 Vol. Gas liefert. Sie leitet sich von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ durch Vertretung von 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Cyan ab.

Bei der Darstellung des Cyans bleibt in der Retorte, wenn alles Quecksilber sich verflüchtigt hat, ein brauner, pulverförmiger Körper zurück, den man Paracyan genannt hat. Derselbe besitzt gleiche Zusammensetzung wie das Cyan, in das er sich beim

Glühen verwandelt. Es ist anzunehmen, dass derselbe ein höheres Aequivalent als das Cyan besitzt und durch Vereinigung mehrerer Aequivalente Cyan zu einem Molekül entstanden ist.

Verbindungen des Cyans.

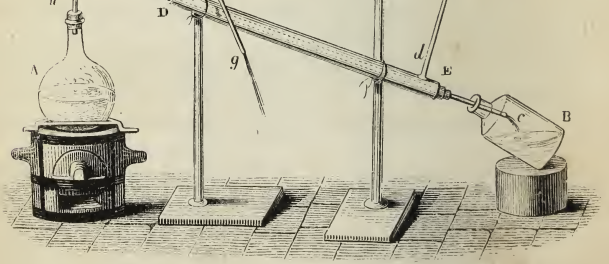
74. Das Cyan verbindet sich mit vielen Metallen unmittelbar zu Cyanmetallen; ebenso geht es mit Chlor und mit Brom unmittelbar Verbindungen ein. Man kann ausserdem auf indirectem Wege Verbindungen des Cyans mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und anderen Körpern darstellen.

Cyanwasserstoffsäure: HCy.

75. Die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) bildet sich häufig aus Pflanzenstoffen, wenn sie mit Wasser übergossen werden, z. B. aus bitteren Mandeln, Pflaumenkernen, Kirschlorbeerblättern u. s. w., weil diese alle Amygdalin enthalten, welches unter gewissen Umständen in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure zerfällt. Die Cyanwasserstoffsäure bildet sich ausserdem häufig, wenn Salpetersäure auf organische Verbindungen, auch stickstofffreie, einwirkt.

Man stellt sie am leichtesten aus dem im Handel vorkommenden Blutlaugensalz dar, indem man 10 Thle. davon mit einem Gemisch von 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser in einem Kolben *A* (Fig. 15) übergiesst, welcher durch

Fig. 15.



die gebogene Röhre *ab* mit dem Kühlapparat *DE* in Verbindung

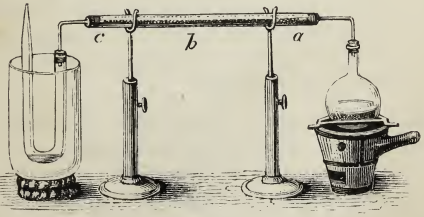
steht, durch den ein anhaltender Strom kalten Wassers fliesst. Man erhitzt über Kohlenfeuer, bis die Flüssigkeit zu stossen beginnt, und fängt die übergehende Cyanwasserstoffsäure in der Vorlage *B* auf. Man erhält so eine wasserklare Flüssigkeit, welche neben Cyanwasserstoffsäure eine gewisse Menge von Wasser enthält. Diese Säure zersetzt sich zuweilen bei längerem Aufbewahren, was man indessen durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure verhindern kann.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Blutlaugensalz entwickelt sich nicht alles Cyan des Blutlaugensalzes in Verbindung mit Wasserstoff, sondern es bildet sich zugleich eine unlösliche Verbindung von Cyaneisen mit Cyankalium, welche von verdünnter Schwefelsäure nicht weiter angegriffen wird. Dieselbe ist nach der Formel $2\,FeCy + KCy$ zusammengesetzt, wonach die Zersetzung des Blutlaugensalzes nach folgender Gleichung erfolgt:

$$2\,(FeCy + 2\,KCy) + 3\,HO\,.\,SO_3 = 3\,HCy + 3\,(KO\,.\,SO_3) + 2\,FeCy\,.\,KCy.$$

Um die Cyanwasserstoffsäure wasserfrei darzustellen, kann man die wasserhaltige Säure erhitzen und den Dampf derselben durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre leiten, wodurch das Wasser zurückgehalten wird. Es ist aber einfacher zur Darstellung von wasserfreier Säure, Cyanquecksilber durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure in einem kleinen Kolben (Fig. 16) zu zersetzen, der mit einer Röhre *abc* in Verbindung steht. Die erste

Fig. 16.



Hälfte *ab* enthält Marmorstücke, die zweite *bc* Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium. An das Ende der Röhre *abc* bringt man eine U-förmige Röhre und umgiebt sie mit einer Kältemischung. Cyanquecksilber und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sich zu Chlorquecksilber und Cyanwasserstoffsäure:

$$HgCy + HCl = HgCl + HCy,$$

welche letztere gemengt mit Chlorwasserstoffsäure und Wasserdampf entweicht. Die Marmorstücke (kohlensaurer Kalk) halten die Chlorwasserstoffsäure zurück, das Chlorcalcium nimmt den Wasserdampf auf, und in der kalten Vorlage verdichtet sich die Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eine wasserhelle sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei — 15° zu einer faserigen Krystallmasse gesteht und bei 26,5° kocht. Lässt man die Flüssigkeit an freier Luft rasch verdampfen, so entsteht ein hinreichender Kältegrad, um den zurückbleibenden Theil zum Erstarren zu bringen. Das specif. Gewicht der flüssigen Säure ist 0,697 bei 18°, ihre Dampfdichte 0,948. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert.

Die Cyanwasserstoffsäure, gewöhnlich Blausäure genannt, weil sie Eisensalze blau färbt, ist auch in verdünntem Zustande ein heftiges Gift. Ein Tropfen der concentrirten Säure ist hinreichend, um einen Hund zu tödten, wenn man ihn in den Mund desselben bringt; ebenso giftig aber ist die Blausäure, wenn sie durch eine Wunde unmittelbar mit dem Blute in Berührung kommt. Man muss daher mit diesem Stoffe sehr vorsichtig umgehen und sich namentlich hüten, die Dämpfe desselben einzuathmen. In sehr verdünntem Zustande ist sie dagegen ein schätzbares Heilmittel. Es ist von der grössten Wichtigkeit, den Gehalt der verdünnten (officinellen) Blausäure an wasserfreier Blausäure zu ermitteln, um stets eine Säure von constantem Gehalt anwenden zu können. Zu diesem Zweck misst man ein bestimmtes Volum derselben ab und versetzt sie so lange mit einer Silberlösung, als noch ein Niederschlag von Cyansilber entsteht; man trocknet und wägt den Niederschlag. 100 Thle. desselben entsprechen 20,1 Thln. wasserfreier Blausäure.

Die Blausäure ist eine schwache Säure, welche die Lackmustinctur kaum röthet; sie verbindet sich indessen mit den meisten Metalloxyden, ähnlich wie die übrigen Wasserstoffsäuren, unter Abscheidung von Wasser zu Cyanmetallen.

Für sich aufbewahrt, zersetzt sie sich nach einiger Zeit, ähnlich wie das Cyan, unter Bräunung in verschiedene Stoffe, worunter Ammoniak. Mit starken Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Alkalihydraten, zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ameisensäure ($C_2H_2O_4$) und Ammoniak, nach der Gleichung:

$$C_2NH + 4HO = C_2H_2O_4 + NH_3.$$

Das ameisensaure Ammoniak wird dagegen beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Blausäure verwandelt.

Cyanmetalle.

76. Die Cyanmetalle lassen sich theils unmittelbar durch Verbindung von Cyan mit Metallen, theils durch Zusammenbringen von Cyanwasserstoffsäure mit Metalloxyden, theils durch doppelte Zersetzung darstellen. Sie sind theils farblos, theils verschieden gefärbt; einige krystallisiren. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich und reagiren stark alkalisch. Bei Abwesenheit von Wasser und Luft halten sie Glühhitze ohne Zersetzung aus. Die Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen werden in der Glühhitze zersetzt, meistens unter Entwickelung von Stickstoff in ein Kohlenmetall. Mit verdünnten Säuren erwärmt, entwickeln sie Blausäure. Die Cyanalkalimetalle werden schon durch die schwächsten Säuren zersetzt.

Sie vereinigen sich häufig mit unlöslichen Cyanmetallen zu löslichen Doppelsalzen, worin das Cyanalkalimetall durch verdünnte Säuren unter Entwickelung von Blausäure zersetzt werden kann.

Einige Cyanmetalle haben die Eigenschaft, sich mit anderen Cyanmetallen zu eigenthümlichen Doppelsalzen zu vereinigen, welche ein anderes Verhalten wie die einfachen Cyanmetalle zeigen und als gepaarte Verbindungen betrachtet werden müssen. Dies ist namentlich der Fall mit den Verbindungen des Eisens, Kobalts und Platins.

Durch verdünnte Säuren wird aus letzteren in der Kälte keine Blausäure entwickelt; sondern man erhält eine gepaarte Säure.

Einfache Cyanmetalle.

77. Cyankalium, KCy, stellt man aus käuflichem Blutlaugensalz dar. Dasselbe wird fein gepulvert, getrocknet und bei abgehaltener Luft in Gefässen von Schmiedeeisen geglüht. Das Kohleneisen, welches sich hierbei abscheidet, trennt man mechanisch von dem geschmolzenen Cyankalium, oder man kocht die Masse mit Weingeist aus, worauf beim Erkalten das meiste Cyankalium anschiesst.

In grösserer Menge, aber verunreinigt mit cyansaurem Kali, erhält man Cyankalium, wenn man 8 Thle. Blutlaugensalz auf einem Eisenblech durch starkes Erhitzen entwässert, mit 3 Thln. reinem und trocknem kohlensauren Kali mengt und in einem eisernen Tiegel bei schwacher Glühhitze schmilzt. Das Cyan-

eisen, welches in dem Blutlaugensalz neben Cyankalium enthalten ist, wird in ersterem Falle in Kohleneisen und Stickstoff zersetzt, in letzterem aber theils in Cyankalium, theils in cyansaures Kali und metallisches Eisen verwandelt nach der Gleichung: $2(2KCy + FeCy) + 2(KO \cdot CO_2) = 5KCy + KO \cdot CyO + 2CO_2 + 2Fe$.

Das Cyankalium ist ein farbloser, nach dem Schmelzen in Würfeln, aus der wässerigen Lösung aber in Octaëdern krystallisirender Körper. Es schmilzt in der Rothglühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst, und entwickelt dabei den Geruch nach Blausäure. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und ist giftig, wie Blausäure. In Weingeist löst es sich um so leichter auf, je wasserhaltiger derselbe ist.

Das Cyankalium zersetzt sich sehr leicht. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es allmälig in Ammoniakgas und ameisensaures Kali. Beim Erhitzen mit Metalloxyden reducirt es die meisten derselben zu Metallen, indem es in cyansaures Kali übergeht. Letzteres geschieht auch beim Schmelzen an der Luft.

78. Die Verbindungen des Cyans mit den übrigen Alkalimetallen und Erdalkalimetallen sind sämmtlich in Wasser löslich. Das Cyanammonium, NH_4Cy, welches man durch Erhitzen eines Gemenges von Cyankalium und Salmiak erhält, krystallisirt in farblosen Würfeln und kocht bei 36°. Es riecht und schmeckt nach Ammoniak und Blausäure zugleich, und ist höchst giftig.

Die Cyanverbindungen der schweren Metalle sind in Wasser meistens unlöslich, lösen sich aber in einer wässerigen Auflösung von Cyankalium grossentheils auf, indem sie sich mit Cyankalium zu Doppelsalzen verbinden. Man stellt sie dar, indem man die betreffenden Metalloxydlösungen mit Cyankalium versetzt, oder auch indem man das Oxyd mit Blausäure übergiesst.

79. Cyannickel, NiCy. Eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul giebt, mit Cyankalium versetzt, einen apfelgrünen Niederschlag von Cyannickel, der in überschüssigem Cyankalium sich auflöst. Beim Abdampfen krystallisirt ein Doppelsalz, Cyannickelkalium, $NiCy \cdot KCy + HO$ in orangegelben Krystallen. Aus der Lösung derselben fällt gelbes Quecksilberoxyd, unter Bildung von Cyanquecksilber, Nickeloxydul.

80. Cyanquecksilber, HgCy. Das gelbe Quecksilberoxyd löst sich leicht in wässeriger Blausäure auf, und beim Abdampfen krystallisirt wasserfreies Cyanquecksilber. Da hierbei ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd leicht gelöst wird, so hat

man Sorge zu tragen, dass die Lösung schwach nach Blausäure riecht. Das Cyanquecksilber krystallisirt in farblosen quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in metallisches Quecksilber und Cyangas; doch bleibt immer ein Theil Paracyan zurück. Das Cyanquecksilber verbindet sich mit manchen Sauerstoffsalzen, Chlor-, Brom- und Jodmetallen in verschiedenen Verhältnissen zu Doppelsalzen.

Diese Verbindungen sind sämmtlich krystallinisch, meist farblos, und enthalten 2 Aeq. Cyanquecksilber auf 1 Aeq. Chlor-, Brom-, oder Jodmetall. Das Cyanquecksilber vereinigt sich auch mit mehreren Sauerstoffsalzen, wie mit salpetersaurem Silberoxyd, chromsaurem Kali, unterschwefligsaurem Natron, zu krystallinischen Doppelsalzen.

81. Cyansilber, $AgCy$, scheidet sich als weisser käsiger Niederschlag ab, so oft ein Silberoxydsalz mit Blausäure oder einem löslichen Cyanmetall zusammengebracht wird. Es ist in Wasser unlöslich, und löst sich auch in verdünnter Salpetersäure fast gar nicht auf. Dagegen wird es von Ammoniak, sowie von Cyankalium leicht aufgelöst. Beim Erhitzen schmilzt es unter Verlust der halben Cyanmenge, und hinterlässt ein silberweisses Korn, welches aus metallischem Silber gemengt mit Paracyansilber, $AgC_{12}N_6$, besteht. Bei Luftzutritt erhitzt, bleibt nur metallisches Silber zurück.

82. Cyansilberkalium, $KCy \cdot AgCy$, erhält man durch Auflösen von Cyansilber in wässerigem Cyankalium beim Eindampfen in regelmässigen Octaëdern. Man wendet dieses Salz häufig bei der galvanischen Versilberung an, indem es durch den galvanischen Strom so zersetzt wird, dass das Silber sich an dem negativen Pol abscheidet.

Das Verhalten des Cyansilbers gegen Cyankalium benutzt man zur quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure (z. B. der officinellen Blausäure). Verwandelt man dasselbe durch Zusatz von überschüssigem Kali in Cyankalium und fügt hierauf allmälig eine verdünnte Silberlösung von bekanntem Silbergehalt zu, so entsteht anfangs kein Niederschlag, weil das Cyansilber vom Cyankalium gelöst wird. Sobald aber die Hälfte des Cyans mit Silber vereinigt ist, bewirkt jeder folgende Tropfen der Silberlösung einen bleibenden Niederschlag. Die Menge der bis zu diesem Punkt verbrauchten Silberlösung entspricht daher in Aequivalenten der halben Quantität der vorhandenen Cyanwasserstoffsäure.

83. Cyangold, $AuCy_3$. Eine möglichst neutrale Chlor-

goldlösung wird allmälig zu einer heissen concentrirten Lösung von Cyankalium gebracht. Das farblose Gemenge setzt beim Erkalten grosse farblose Tafeln von Goldcyankalium ($KCy+AuCy_3$) ab. Dieses Salz dient in wässeriger Lösung als galvanisches Vergoldungsmittel. Das Dreifach-Cyangold lässt sich durch jede stärkere Säure daraus abscheiden und in farblosen wasserhaltigen Blättern krystallisirt erhalten. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich.

Gepaarte Cyanmetalle.

84. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Doppelverbindungen einiger Cyanmetalle, z. B. von Cyaneisen, Cyankobalt, Cyanplatin, indem in ihnen Eisen, Kobalt oder Platin in näherer Verbindung mit Cyan enthalten ist und daher nicht wie in den übrigen Eisen-, Kobalt- oder Platinverbindungen durch doppelte Zersetzung sich abscheiden lässt. Diese Verbindungen zeigen daher nicht die den gewöhnlichen Eisen-, Kobalt- und Platinlösungen zukommenden Reactionen.

Cyaneisenmetalle.

85. Das Eisen vereinigt sich mit dem Cyan in mehreren Verhältnissen, und man nimmt besonders zwei Verbindungen an, welche den Oxydationsstufen des Eisens entsprechen, nämlich Einfach-Cyaneisen, $FeCy$, und Anderthalbfach-Cyaneisen, Fe_2Cy_3. Ersteres, ein weisser unlöslicher Körper, fällt beim Vermischen von Eisenoxydullösung mit Cyankalium nieder, lässt sich aber so nicht rein erhalten. Reiner wird es durch Behandlung von Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser dargestellt; man erhält hierbei gelbliche Krystallkörner, die an der Luft wieder schnell blau werden.

Das Einfach-Cyaneisen löst sich in wässerigen Alkalien oder in den Cyanalkalimetallen, in ersterem Falle unter Abscheidung von Eisenoxydul, und bildet dabei eine Verbindung von 1 Aeq. Cyaneisen mit 2 Aeq. Cyanalkalimetall, die beim Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Löst man diese Krystalle in Wasser auf, setzt Chlorwasserstoffsäure zu und schüttelt die Flüssigkeit mit wenig Aether, so scheidet sich eine Menge von feinen, weissen Blättchen ab. Dieselben Krystalle erhält man auch, wenn man zu einer concentrirten Lösung von Cyaneisenkalium concentrirte Chlorwasserstoffsäure setzt. Die Krystalle enthalten Eisen, Cyan und Wasserstoff, und man nennt sie, da sie die

Säure sind, welche den Doppelverbindungen des Cyaneisens zu Grunde liegt: Ferrocyanwasserstoffsäure. Ihre Formel ist, $C_6N_3FeH_2 = Cfy + H_2$. Das Eisen lässt sich in ihr nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen, weil es in näherer Verbindung mit dem Cyan zu einem gepaarten Radical, Ferrocyan (Cfy) genannt, verbunden ist. Dagegen lässt sich der Wasserstoff durch Metalle ersetzen, wodurch Ferrocyanmetalle gebildet werden.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure reagirt und schmeckt stark sauer. Sie löst sich leicht in Wasser, wird aber daraus durch wenig Aether gefällt. Mit den meisten Basen bildet sie sogleich die Ferrocyanmetalle, indem an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff 2 Aeq. Metall treten. An der Luft wird sie leicht blau.

86. Ferrocyankalium (Einfach-Cyaneisenkalium), $FeCy + 2KCy + 3HO = Cfy + 2K + 3HO$. Dieses wichtige Salz kommt im Handel unter dem Namen Blutlaugensalz in gelben luftbeständigen quadratischen Krystallen vor, welche weich und etwas biegsam sind. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 25 Thle., beim Kochen aber 50 Thle. dieses Salzes auf. Beim Erwärmen verliert dasselbe leicht das Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickstoff und hinterlässt ein Gemenge von Cyankalium mit Kohleneisen.

Man stellt dieses Salz in Fabriken durch Glühen von stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensaurem Kali dar. Man verkohlt Thierstoffe, welche nicht viele phosphorsaure Salze enthalten, wie Blut, Horn, Lederabfälle u. s. w., und erhält hierbei als Rückstand eine sehr stickstoffhaltige Kohle, welche man mit etwa ihrem gleichen Gewicht Potasche und etwas Eisenfeile in grossen gusseisernen Gefässen erhitzt. Zuerst bringt man die Potasche in glühenden Fluss und setzt hierauf die Thierkohle und das Eisen zu, wobei ein starkes Aufblähen und Entwickelung von Gasen erfolgt. Es entsteht hierbei Cyankalium und Schwefeleisen, letzteres aus den schwefelsauren Salzen der Potasche. Kocht man die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so löst sich das Cyankalium auf und verwandelt sich mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium: $3KCy + FeS = Cy_3FeK_2 + KS$. Man dampft diese Lösung zur Krystallisation ein, und reinigt die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle von Blutlaugensalz durch nochmaliges Umkrystallisiren.

Das Ferrocyankalium giebt in wässeriger Lösung mit den meisten Salzen der schweren Metalloxyde Niederschläge, welche

häufig charakteristische Farben besitzen. In diesen Niederschlägen sind entweder die 2 Aeq. Kalium oder nur 1 Aeq. durch eine äquivalente Menge des angewendeten Metalls vertreten. Giesst man z. B. schwefelsaures Kupferoxyd in eine Lösung von Ferrocyankalium, so entsteht ein brauner Niederschlag von Ferrocyankupferkalium, Cfy + Cu + K. Bringt man dagegen umgekehrt Ferrocyankalium zu überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht ein dunkelpurpurrother Niederschlag von Ferrocyankupfer, Cfy + 2 Cu. Silberoxydlösungen werden durch Ferrocyankalium weiss gefällt, indem sich unlösliches Ferrocyansilber, Cfy + 2 Ag, ausscheidet, und in ähnlicher Weise verhalten sich die übrigen Metalllösungen. Mit Eisenoxydulsalzen giebt Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag, der an der Luft sich rasch blau färbt. Mit Eisenoxydsalzen entsteht dagegen sogleich ein schön blauer Niederschlag von der Formel (3 Cfy + 4 Fe), Berlinerblau genannt, der in der Oelmalerei, sowie in der Färberei sehr häufig angewendet wird. Zwischen dem Anderthalbfach-Chloreisen und dem Ferrocyankalium findet hierbei folgende Zersetzung statt:

$$3\,(Cfy + 2K) + 2\,(Fe_2Cl_3) = (3\,Cfy + 4Fe) + 6\,KCl.$$

87. Ferridcyankalium (Anderthalbfach-Cyaneisenkalium), 2 Cfy + 3 K. Leitet man in eine Lösung von Ferrocyankalium so lange Chlorgas, bis eine herausgenommene Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, und engt hierauf die Flüssigkeit ein, so krystallisiren beim Erkalten morgenrothe, durchsichtige monoklinometrische Krystalle von Ferridcyankalium, und die Mutterlauge scheidet beim Eindampfen farblose Krystalle von Chlorkalium ab. Die Bildung dieser Krystalle wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2\,(Cfy + 2K) + Cl = (2\,Cfy + 3K) + KCl.$$

Das Ferridcyankalium braucht 3,8 Thle. kaltes Wasser, aber viel weniger warmes Wasser zur Lösung. Es fällt die meisten Metalllösungen, indem an die Stelle der 3 Aeq. Kalium, 3 Aeq. Metall treten. Silbersalze werden z. B. durch Ferridcyankalium gelb gefällt, indem unlösliches Ferridcyansilber, 2 Cfy + 3 Ag, sich bildet. Eisenoxydsalze geben damit keinen Niederschlag, sondern eine braune Flüssigkeit, in welcher man Anderthalb-Cyaneisen neben einem Kalisalz annehmen kann:

$$(2\,Cfy + 3K) + Fe_2Cl_3 = (2\,Cfy + Fe_2) + 3\,KCl.$$

Eisenoxydulsalze geben dagegen mit Ferridcyankalium einen schönen blauen Niederschlag von Ferridcyaneisen, 2 Cfy + 3 Fe, welcher im Handel unter dem Namen Berlinerblau oder Turn-

bull's blue vorkommt. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$(2\,Cfy + 3\,K) + 3\,(Fe\,O\,.\,SO_3) = (2\,Cfy + 3\,Fe) + 3\,(KO\,.\,SO_3)$.

Dasselbe ist trocken tiefblau mit einem Stich ins Kupferrothe.

Die Säure, welche den Ferridcyanverbindungen zu Grunde liegt, Ferridcyanwasserstoffsäure genannt, $2\,Cfy + 3\,H$, erhält man, wenn man Ferrocyankalium zuerst durch Zusammenbringen mit essigsaurem Bleioxyd in Ferridcyanblei überführt, und dieses genau durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abgegossene Flüssigkeit setzt beim Verdampfen bräunliche Nadeln von Ferridcyanwasserstoffsäure ab, welche einen herbsauren Geschmack besitzen und aus Eisenoxydulsalzen sogleich Berlinerblau fällen. Bei dem Erwärmen zersetzt sie sich leicht.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure ist ein in alkalischer Lösung kräftig wirkendes Oxydationsmittel. So oxydirt sie Jod- und Schwefelalkalimetalle, in Kali gelöstes Bleioxyd verwandelt sie in Bleihyperoxyd, während sich zugleich Ferrocyankalium bildet. So z. B.:

$2\,Cfy\,.\,3K + KO + PbO = 2\,(Cfy + 2K) + PbO_2$.

Kobaltidcyankalium, $Cy_6\,Co_2 + 3\,K$.

88. Frisch gefälltes Kobaltoxydul löst sich in Cyankalium beim Erwärmen leicht unter Entwickelung von Wasserstoff auf, und beim Abdampfen scheiden sich blassgelbe durchsichtige Krystalle von Kobaltidcyankalium aus, welche dem Ferridcyankalium isomorph sind. Ihre Entstehung wird dargestellt durch die Gleichung:

$6\,KCy + 2\,CoO + HO = (3K + Cy_6\,Co_2) + 3\,KO + H$.

Auch in dieser Verbindung lässt sich das Kobalt nicht durch gewöhnliche Reagentien entdecken, sondern es ist mit dem Cyan in näherer Verbindung als gepaartes Radical enthalten. Durch Säuren wird die Kobaltidcyanwasserstoffsäure abgeschieden, welche aber in dem Wasser gelöst bleibt. Die meisten Metalllösungen werden dagegen durch Kobaltidcyankalium gefällt, indem unlösliche Kobaltidcyanmetalle ($Cy_6\,Co_2 + 3\,M$) entstehen. Man benutzt dieses Verhalten der Cyanverbindung zur genauen Scheidung von Nickel und Kobalt.

Platincyanverbindungen.

89. Einfach-Platincyankalium, $PtCy_2 + K$, bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinschwamm. Be-

handelt man die Masse mit Wasser, so löst sich das Platincyankalium in Wasser auf und kann durch Abdampfen in Krystallen erhalten werden. Dieselben sind blassgelb und reflectiren in gewissen Richtungen das Licht lebhaft blau. Noch leichter erhält man es beim Auflösen von Einfach-Chlorplatin in Cyankalium. Mit anderen Metallsalzen vermischt, lassen sich daraus verschiedene Platincyanmetalle darstellen, in welchen 1 Aeq. Kalium durch 1 Aeq. eines anderen Metalles ersetzt ist. Viele von diesen Verbindungen sind in Wasser löslich und leicht in grossen Krystallen zu erhalten, welche durch ihre optischen Eigenschaften ausgezeichnet sind. Besonders schön ist das Magnesiumsalz, welches eine rothe Körperfarbe und metallisch grünen Reflex besitzt.

Man kennt ausserdem noch andere Verbindungen von Platin, Cyan und Metallen, in welchen Platin und Cyan in anderen Verhältnissen verbunden sind.

Nitroprussidverbindungen (Nitroferridcyanmetalle).

90. Mit diesem Namen bezeichnet man die Verbindungen eines gepaarten Radicals, welches durch Einwirkung von Salpetersäure aus Ferrocyanverbindungen entsteht. Das Radical, welches diesen Verbindungen zu Grunde liegt, entsteht aus dem Ferrocyan, indem aus 2 Aeq. desselben 1 Aeq. Cyan abgeschieden und durch 1 Aeq. Stickstoffoxyd ersetzt wird. Es selbst ist so wenig wie das Ferrocyan bis jetzt dargestellt worden, dagegen kennt man die Verbindung desselben mit Wasserstoff und vielen Metallen.

Das Nitroprussidnatrium, $2Na \,.\, Cy_5 Fe_2 NO_2$, welches am leichtesten von allen krystallisirt, erhält man durch Behandeln von 2 Aeq. gepulvertem Blutlaugensalz mit 5 Aeq. Salpetersäure, die man vorher mit Wasser verdünnt hat. Beim Erwärmen entwickeln sich Kohlensäure, Stickstoff und Blausäure. Sobald alles anfangs gebildete Ferridcyankalium zerstört ist, neutralisirt man die kaltgewordene Lösung mit kohlensaurem Natron und erhält nun beim Abdampfen zuerst Krystalle von salpetersaurem Kali und Natron, und aus der Mutterlauge rubinrothe, dem Ferridcyankalium ähnliche Krystalle des rhombischen Systems von Nitroprussidnatrium, $Fe_2 Cy_5 NO_2 + Na_2 + 4HO$. Die Lösung der Krystalle in Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen röthlichweissen Niederschlag von Nitroprussidsilber, $Fe_2 Cy_5 NO_2 + 2Ag$, welcher, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, unter Abscheidung von Chlorsilber Nitroprus-

sidwasserstoffsäure frei macht, die man aus der Lösung beim Verdunsten in zerfliesslichen dunkelrothen Krystallen erhält.

Die löslichen Nitroprussidmetalle werden durch Schwefelalkalimetalle purpurroth oder blau gefärbt, eine Farbe, die so intensiv ist, dass man mittelst Nitroprussidnatrium die geringsten Spuren löslicher Schwefelmetalle oder von Schwefelwasserstoff nachweisen kann.

Chlorcyan.

91. Leitet man Chlorgas über feuchtes Cyanquecksilber im Dunkeln, so verbindet sich ein Theil des Chlors mit dem Quecksilber, ein anderer mit dem freiwerdenden Cyan. Das Chlorcyan, CyCl, welches hierbei entsteht, ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch und sehr giftig. Bei — 15° verwandelt es sich in eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei — 18° zu langen, durchsichtigen Nadeln erstarrt. Wasser, Weingeist, sowie Aether lösen dies Gas in reichlicher Menge auf. Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Bewahrt man das gasförmige Chlorcyan, welches man durch Kälte tropfbar flüssig gemacht hat, in zugeschmolzenen Glasröhren auf, so lässt es sich auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig erhalten; sobald man aber die Röhre öffnet, entweicht es augenblicklich als Gas. Nach einigen Tagen hat es indessen eine merkwürdige Veränderung erlitten. Es bilden sich in der Flüssigkeit Krystallnadeln, bis zuletzt die ganze Masse erstarrt. Oeffnet man nun die Röhre, so entweicht kein Gas, sondern man findet nun festes Chlorcyan, welches erst bei 140° schmilzt und bei 190° kocht. Die Dampfdichte des festen Chlorcyans (6,35) ist das Dreifache der Dampfdichte des gasförmigen Chlorcyans. Man giebt daher dem festen Chlorcyan die Formel $Cy_3 Cl_3$. Am leichtesten erhält man dasselbe, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wasserfreie Blausäure giesst und sie dann dem Sonnenlichte aussetzt.

Es giebt noch eine dritte isomere Verbindung von Chlor mit Cyan, nämlich das flüssige Chlorcyan, $Cy_2 Cl_2$. Man erhält dieses durch Einleiten von Chlor in wässerige Blausäure, die man auf 0° erkaltet, und Behandeln der Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd. Destillirt man hierauf unter Zusatz von Chlorcalcium, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die heftig riecht, bei 15°,5 siedet und bei — 5° erstarrt.

Bei dem Einleiten von Chlor in verdünnte, kalte Blausäure entwickeln sich schwer condensirbare Dämpfe von Chlorcyan-

wasserstoff, die man am besten durch Einleiten in kaltes Wasser verdichtet. Es bildet eine leichte, und bei etwa 20° siedende Flüssigkeit, von der Formel $Cy_2Cl_2 + CyH$, und liefert mit Quecksilberoxyd zusammengebracht flüssiges Chlorcyan und Cyanquecksilber.

In ähnlicher Weise, wie mit Chlor, verbindet sich das Cyan mit Brom und mit Jod. Beide Verbindungen erhält man aus Cyanquecksilber durch die Einwirkung von Brom oder Jod. Beide sind bei gewöhnlicher Temperatur feste, in der Wärme leicht flüchtige Körper.

Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff.

92. Man kennt drei isomere Verbindungen von Cyan mit Sauerstoff, welche den drei Verbindungen von Cyan mit Chlor entsprechen, nämlich:

Cyansäure $CyO + HO = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Knallsäure $Cy_2O_2 + 2HO = \left.\begin{matrix}Cy_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$,

Cyanursäure $Cy_3O_3 + 3HO = \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\} O_6$.

Von diesen sind besonders die Cyansäure und Cyanursäure nahe verwandt, da sie leicht in einander verwandelt werden können. Es reiht sich hieran endlich noch die Fulminursäure, welche im freien Zustand diesen Säuren auch isomer ist.

Cyansäure: $CyO + HO = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

93. Die Cyansäure bildet sich häufig durch Oxydation des Cyans, z. B. bei der Behandlung von Cyan mit Bleihyperoxyd, beim Schmelzen von Cyankalium an der Luft, mit Bleioxyd, Salpeter, Braunstein u. s. w. Sie bildet sich ferner neben Cyankalium, wenn man Cyangas in Kalilauge leitet:

$$2KO + 2Cy = KCy + KO \cdot CyO.$$

Um sie darzustellen, erhitzt man die ihr isomere Cyanursäure in einer kleinen Retorte bis zum schwachen Glühen, und verdichtet den übergehenden Cyansäuredampf in einer kalten Vorlage. Man erhält so das Cyansäurehydrat als eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt und wie concentrirte Essigsäure riecht. Auf die Haut gebracht, erzeugt

sie augenblicklich unter heftigen Schmerzen eine Blase. Ueberlässt man die Säure sich selbst, so verwandelt sie sich unter starker Erhitzung in einen weissen porcellanartigen Körper, Cyamelid genannt, welcher der Cyansäure gleich zusammengesetzt, daher wohl ihr polymer ist. Bei dem Erhitzen verwandelt sich das Cyamelid wieder in Cyansäure, welche überdestillirt.

Kommt Cyansäure mit Wasser zusammen, so zersetzt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung in zweifach-kohlensaures Ammoniak, so dass die anfänglich saure Reaction der Flüssigkeit schnell in eine alkalische übergeht:

$$C_2NHO_2 + 2\,HO = 2\,CO_2 + NH_3.$$

Bei 0° findet diese Zersetzung nur sehr langsam statt.

Die Cyansäure vereinigt sich mit den Basen zu neutral reagirenden Salzen. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und halten im trocknen Zustande Glühhitze ohne Zersetzung aus. Die Alkalisalze fällen in wässeriger Lösung salpetersaures Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul weiss, Kupferoxyd aber grünbraun. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Kohlensäure, welche durch etwas unzersetzte Cyansäure einen stechenden Geruch besitzt, und die Schwefelsäure vereinigt sich mit Ammoniak.

94. Cyansaures Kali, KO . CyO. Zur Darstellung dieses Salzes schmilzt man Cyankalium bei schwacher Glühhitze in einem eisernen Tiegel und bringt trocknes Bleioxyd oder Mennige hinzu, bis sich Gasblasen zu entwicklen anfangen. Die erkaltete Masse kocht man mit starkem Weingeist aus, und bei dem Erkalten krystallisirt dann das cyansaure Kali aus. Das Bleioxyd giebt hierbei seinen Sauerstoff an das Cyan ab und wird zu metallischem Blei. Das Salz krystallisirt in farblosen Blättchen und Nadeln, ähnlich wie chlorsaures Kali. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist. Mit Wasser gekocht, zerfällt es allmälig in kohlensaures Kali und Ammoniak:

$$C_2NKO_2 + 4\,HO = KO\,.\,CO_2 + NH_4O\,.\,CO_2.$$

Eine einfache Methode zur Darstellung von cyansaurem Kali besteht darin, getrocknetes Ferrocyankalium mit seinem halben Gewicht trocknem Braunstein gemengt, auf einer Eisenplatte zu erwärmen, bis die Masse weich geworden ist. Hierbei wird das Eisen in Oxyd verwandelt, das Cyankalium geht in cyansaures Kali über und nimmt den Sauerstoff theils vom Manganhyperoxyd, theils aus der Luft auf. Man zieht aus dem Rückstande das cyansaure Kali mit kochendem Alkohol aus.

95. Cyansaures Ammoniak, $NH_4O \,.\, CyO$. Der Cyansäuredampf bildet, mit trocknem Ammoniakgas zusammenkommend, ein schneeweisses krystallinisch-wolliges Pulver, welches, in Wasser gelöst mit Kali, unter Bildung von cyansaurem Kali, Ammoniak entwickelt. Dampft man die wässerige Lösung aber ein, so verwandelt sich das cyansaure Ammoniak in den isomeren Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$).

$$\text{Cyanursäure: } Cy_3O_3 + 3\,HO = \left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6.$$

96. Die Cyansäure geht unter gewissen Umständen in Cyanursäure über. Versetzt man eine Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure, so krystallisirt cyanursaures Kali aus. Die Cyanursäure bildet sich ferner beim Kochen von festem Chlorcyan mit Wasser:

$$Cy_3Cl_3 + 6\,HO = 3\,HCl + H_3Cy_3O_6.$$

Am einfachsten stellt man sie aber aus dem Harnstoff dar, indem man ihn gelinde erhitzt, bis er aus dem anfänglich geschmolzenen Zustande wieder in den festen Zustand übergegangen ist. Der Rückstand wird in Kali gelöst und durch Salzsäure die Cyanursäure abgeschieden. Die Zersetzung des Harnstoffes geschieht nach der Gleichung:

$$3\,(C_2H_4N_2O_2) = C_6N_3H_3O_6 + 3\,NH_3.$$

Die Krystalle der Cyanursäure, die sich hierbei abscheiden, sind farblos, von schwach saurer Reaction, und enthalten 4 Aeq. Wasser, die sie bei 100° verlieren. Die Cyanursäure bildet mit den Basen drei Reihen von Salzen, ähnlich wie die Phosphorsäure, nämlich:

dreifach-saure Salze . . . $\left.\begin{matrix} M \\ H_2 \end{matrix}\right\} Cy_3O_6 = MO \,.\, 2\,HO \,.\, Cy_3O_3,$

anderthalbfach-saure Salze $\left.\begin{matrix} M_2 \\ H \end{matrix}\right\} Cy_3O_6 = 2\,MO \,.\, HO \,.\, Cy_3O_3,$

neutrale Salze . . . . . $M_3\,Cy_3O_6 = 3\,MO \,.\, Cy_3O_3.$

Die Salze der Cyanursäure krystallisiren fast sämmtlich; die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die Erdalkalisalze und die Salze der schweren Metalloxyde sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Von den Salzen mit 3 Aeq. Metalloxyd kennt man nur das Silber- und das Blei-Salz.

$$\text{Knallsäure: } H_2Cy_2O_4 = C_4N_2O_2 + 2\,HO.$$

97. Die Knallsäure und die knallsauren Salze sind der Cyansäure, Cyanursäure und den Salzen dieser Säure isomer. Man

kennt nur eine einzige Entstehungsweise der knallsauren Salze, nämlich durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart eines Silber- oder Quecksilbersalzes. Die Säure welche man auf diese Weise mit Silber- oder Quecksilberoxyd verbunden erhält, lässt sich frei von Basen nicht darstellen.

Die knallsauren Salze haben die Eigenschaft, durch Stoss, Erhitzen oder durch blosse Berührung mit Schwefelsäure unter heftiger Explosion sich zu zersetzen. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak liefern sie Harnstoff und Schwefelcyanwasserstoffsäure, woraus sich ergiebt, dass auch in der Knallsäure wahrscheinlich Kohlenstoff und Stickstoff in näherer Verbindung als Cyan enthalten sind.

Die Knallsäure liefert mit den Basen zwei Reihen von Salzen; dieselben enthalten entweder 2 Aeq. Metalloxyd (neutrale Salze) oder 1 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. Wasser (saure Salze).

98. Knallsaures Quecksilberoxyd (Howard's Knallquecksilber), $2\,HgO\,.\,C_4N_2O_2$. Man stellt dieses Salz durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilber in 12 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht und Zusatz von 11 Thln. Weingeist dar. Nachdem das Quecksilber in der Salpetersäure sich gelöst hat, giesst man erst die Hälfte des Weingeistes hinzu, und mässigt die bald eintretende heftige Einwirkung durch allmäligen Zusatz des übrigen Weingeistes. Die anfangs eintretende Schwärzung durch Ausscheidung von metallischem Quecksilber verschwindet bald und es scheidet sich Knallquecksilber in krystallinischen Flocken aus, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigt.

Das Knallquecksilber bildet weisse, seideglänzende, zart anzufühlende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem leichter löslich. Es verpufft durch Stoss mit röthlichem Licht, mit Hinterlassung eines glänzenden Metallflecks. Das Knallquecksilber dient mit $\frac{1}{3}$ Salpeter gemengt, als Entzündungsmittel in den Zündhütchen.

99. Das neutrale knallsaure Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_4N_2O_2$, erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Silber in 20 Thln. Salpetersäure von 1,86 specif. Gewicht, Zusatz von 27 Thln. Weingeist und gelindes Erwärmen, bis die Flüssigkeit siedet, worauf man noch 27 Thle. Weingeist zusetzt und ruhig erkalten lässt. Hierbei scheidet sich das Knallsilber in weissen, seideglänzenden Nadeln ab, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind und von 36 Thln. kochendem Wasser gelöst werden. Es ist giftig. Bis 100° lässt es sich erhitzen, in höherer Temperatur

verpufft es, sowie auch durch den schwächsten Stoss selbst unter Wasser. Man muss daher bei der Darstellung dieses Körpers grosse Vorsicht anwenden.

Man kann das Knallsilber auch durch Einleiten von salpeteriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd darstellen:

$$C_4H_6O_2 + 2(AgO \,.\, NO_5) + 2NO_3 = 2AgO \,.\, C_4N_2O_2 + 6HO + 2NO_5.$$

Diese Reaction erklärt die Bildung des Knallsilbers nach der ersten Weise, indem die Salpetersäure einen Theil des Alkohols oxydirt und hierdurch in salpeterige Säure übergeht, welche hierauf die Bildung von Knallsäure bewirkt. Setzt man zu einer kochenden Knallsilberlösung so lange Chlorkalium, als noch Chlorsilber sich abscheidet, und dampft die klare Lösung zur Krystallisation ein, so erhält man knallsaures Silberoxyd-Kali, $AgO \,.\, KO \,.\, C_4N_2O_2$, in schön weissen, metallisch glänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen heftig detoniren. Durch Chlormetalle wird nämlich aus dem Knallsilber nur die Hälfte des Silbers als Chlorsilber abgeschieden.

100. Das saure knallsaure Silberoxyd, $AgO \,.\, HO \; C_4N_2O_2$, wird durch Salpetersäure aus der wässerigen Lösung von knallsaurem Silberoxyd-Kali als ein weisses Pulver gefällt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem und reagirt sauer.

Die übrigen Salze der Knallsäure, welche wenigstens 1 Aeq. eines schweren Metalles enthalten müssen, erhält man aus dem Knallsilber oder Knallquecksilber durch Kochen ihrer Lösung mit metallischem Kupfer, Zink u. s. w.

Fulminursäure (Isocyansäure): $C_6N_3H_3O_6$.

101. Diese mit der Cyanursäure isomere einbasische Säure entsteht aus knallsaurem Quecksilberoxyd durch Einwirkung der Chloralkalimetalle. Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium oder Salmiak scheidet sich Quecksilberoxyd ab, und die filtrirte Lösung enthält Quecksilberchlorid nebst fulminursaurem Salz. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Quecksilberchlorid als weisses Präcipitat abgeschieden, so dass beim Eindampfen das fulminursaure Salz krystallisirt.

Die Fulminursäure (aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden) wird durch Verdunsten aus ihrer Lösung als feste, gelbliche, kaum krystallinische Masse erhalten. Sie verpufft

beim Erhitzen schwach. Sie löst sich leicht in Wasser zu einem sauer schmeckenden Syrup.

Die Entstehung der Fulminursäure erklärt sich durch die Gleichung:

$$3\,(Cy_2Hg_2O_4)+4HO+2KCl=2\,(Cy_3H_2KO_6)+4HgO+HgCl.$$

Das fulminursaure Kali, $KO.Cy_3H_2O_5 = Cy_3H_2KO_6$, bildet lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind, und beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung verglimmen.

Auch die übrigen neutralen Salze der Fulminursäure enthalten 1 Aeq. Metall und sind sämmtlich in heissem Wasser löslich. Ein basisches Bleisalz erhält man durch Fällen der Lösung des Kalisalzes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd als ein in kaltem Wasser schwer löslicher, krystallinischer, farbloser Niederschlag.

Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle):

$$M\,.\,C_2NS_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}Cy\\M\end{matrix}\right\}S_2.$$

102. Schwefelcyanverbindungen bilden sich aus Cyanmetallen und Schwefel, oder aus Mehrfach-Schwefelalkalimetallen und Cyangas, oder Cyanwasserstoff. Sie finden sich zum Theil in der Natur; der Speichel enthält stets Schwefelcyanmetalle, und das Senföl ist die Schwefelcyanverbindung des Radicals Allyl C_6H_5.

Man kann annehmen, dass diese Verbindungen ein gepaartes Radical, C_2NS_2, Schwefelcyan oder Rhodan genannt, enthalten, oder man kann die Zusammensetzung derselben von der Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ ableiten, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Cyan ersetzt ist. Das Radical, welches in diesen Verbindungen angenommen wird, ist nicht für sich dargestellt worden. Leitet man Chlorgas in eine Auflösung von Schwefelcyankalium so entsteht ein gelbrother Niederschlag, den man früher für das isolirte Radical Schwefelcyan hielt; derselbe enthält aber auch Wasserstoff und kann, abgesehen von dem Gehalt an Wasser, als aus Schwefelcyan und Schwefelcyanwasserstoff zusammengesetzt betrachtet werden. Die Zusammensetzung desselben ist:

$$C_4N_2HS_4 = C_2NS_2 + C_2NHS_2.$$

Man nennt es Pseudoschwefelcyan.

103. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure, $H . CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} S_2$ erhält man durch Zersetzung von Schwefelcyanquecksilber durch trocknes Schwefelwasserstoffgas, als eine farblose ölige Flüssigkeit, welche sich in Wasser löst, stark sauer schmeckt, und wie starke Essigsäure stechend riecht. Sie lässt sich mit Wasser unzersetzt überdestilliren.

104. Schwefelcyankalium, $K . CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\} S_2$. Dieses Salz erhält man leicht durch Erhitzen eines Gemenges von 46 Thln. geröstetem Blutlaugensalz, 17 Thln. kohlensaurem Kali und 32 Thln. Schwefel. Die zuletzt gelinde geglühte und geschmolzene Masse kocht man mit Weingeist aus, und erhält beim Erkalten das Schwefelcyankalium in wasserhellen, langen gestreiften Säulen, welche schon bei schwachem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Es zerfliesst an der Luft und löst sich sehr leicht in Wasser auf.

105. Schwefelcyanammonium, $NH_4 . CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix}Cy\\NH_4\end{matrix}\right\} S_2$. Man kann dieses Salz durch Zersetzung von Schwefelcyankupfer mit Schwefelammonium darstellen, doch ist es leichter durch Vermischen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium (welches mit Schwefel gesättigt ist) zu bereiten:

$$CyH + NH_4S + S_2 = CyS_2 + NH_4 + HS.$$

Es entweicht dabei Schwefelwasserstoffgas und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten farblose, äusserst leicht lösliche Krystallblätter von Schwefelcyanammonium.

Die übrigen Schwefelcyan-Alkalimetalle und -Erdmetalle sind in Wasser löslich, während die Verbindungen mit schweren Metallen nur wenig löslich oder unlöslich sind. Die löslichen Schwefelcyanmetalle färben neutrale Eisenoxydlösungen blutroth, eine sehr empfindliche Reaction, durch welche man sowohl Schwefelcyan wie Eisenoxyd in den geringsten Mengen nachweisen kann.

Aus den Schwefelcyanverbindungen entsteht durch Verwandlung eine grosse Anzahl theils schwefelhaltiger, theils schwefelfreier Producte, von welchen wir einige näher beschreiben wollen.

Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure (Persulfocyansäure):

$$C_4N_2H_2S_6 = Cy_2H_2S_6.$$

106. Setzt man zu einer gesättigten Lösung von Schwefelcyankalium das sechsfache Volum concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich beim Stehen die Ueberschwefelcyanwasser-

stoffsäure in gelben Nadeln ab. Die Säure ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leichter löslich. Mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, mit vielen schweren Metallen unlösliche Verbindungen, z. B. $Cy_2Pb_2S_6$.

Bei der Bildung der Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure tritt aus der Schwefelcyanwasserstoffsäure Blausäure aus:

$$3\,(C_2NHS_2) = C_2NH + C_4N_2H_2S_6.$$

Mellonverbindungen (Mellonüre): $C_{18}N_{13}M_3$.

107. Die Schwefelcyanalkalimetalle verwandeln sich durch verschiedene Einwirkungen, indem der Schwefel als Schwefelkohlenstoff und Schwefelmetall austritt, in Mellonverbindungen (Mellanverbindungen). Man kann diese Verwandlungen durch folgendes Schema darstellen:

$$\underbrace{13\,(C_2NKS_2)}_{\text{Schwefelcyan-kalium}} = \underbrace{C_{18}N_{13}K_3}_{\text{Mellon-kalium}} + 8\,CS_2 + 10\,KS.$$

Es bildet sich z. B. beim Zusammenschmelzen von Schwefelcyankalium mit Antimonchlorür, Wismuthchlorür, mit Melam, oder mit Schwefelcyankupfer, wobei die schweren Metalle in Schwefelmetalle übergehen. Die drei Aequivalente Kalium des Mellonkaliums lassen sich theilweise oder ganz durch andere Metalle oder Wasserstoff vertreten.

Man kennt z. B.:

$C_{18}N_{13}K_3$; $C_{18}N_{13}K_2H$; $C_{18}N_{13}KH_2$ und $C_{18}N_{13}H_3$; $C_{18}N_{13}Ag_3$.

Zur Darstellung des Mellonkaliums schmilzt man 7 Thle. Schwefelcyankalium, setzt 3 Thle. Antimonchlorür in kleinen Portionen zu, und erhitzt zuletzt so stark, dass das Schwefelantimon schmilzt. Die geschmolzene und wieder erkaltete Masse wird mit kochendem Wasser ausgelaugt, das gelöste Schwefelkalium mit Bleioxydhydrat entfernt, worauf beim Erkalten Mellonkalium in feinen, seideglänzenden weissen Nadeln anschiesst, die 10 Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in warmem; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Giesst man die Lösung des Mellonkaliums in warme verdünnte Salzsäure, so entsteht ein weisser Niederschlag von der

Zusammensetzung: $C_{18}N_{13}H_2K$, der selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich ist.

Vermischt man concentrirte Lösungen von Mellonkalium mit Essigsäure, so krystallisirt ein lösliches saures Salz $C_{18}N_{13}HK_2$ in glänzenden, schiefrhombischen Blättchen.

Das Mellonsilber, $C_{18}N_{13}Ag_3$, ist ein weisser Niederschlag.

Die Mellonwasserstoffsäure, welche man aus Mellonquecksilber durch Schwefelwasserstoff abscheiden kann, ist in Wasser sehr leicht löslich, stark sauer und wird beim Eindampfen leicht zersetzt.

108. Was die Constitution der Mellonverbindungen betrifft so kann man in ihnen ein Radical Mellon (oder Mellan) $C_{18}N_{13}$ annehmen, welches mit 3 Aeq. Radical sich vereinigt.

Man kann aber auch das Radical Cyan in folgender Zusammensetzung in den Mellonverbindungen annehmen:

$$\left.\begin{matrix}Cy_3N\\Cy_3N\\Cy_3N\\H_3N\end{matrix}\right\} = 3\,(Cy_3N) + M_3N.$$

Beim starken Erhitzen der Mellonwasserstoffsäure (sowie vieler anderen Stoffe, wie Pseudoschwefelcyan, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Chlorcyanamid, Schwefelmellonwasserstoffsäure) bleibt ein gelber Rückstand, der erst in starker Glühhitze unter Freiwerden von Cyan und Stickstoffgas sich verflüchtigt, und den man früher für das Radical der Mellonverbindungen hielt. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{18}N_{12} = 3\,(C_6N_4)$. Die Entstehung dieses Pseudomellons erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_{18}N_{13}H_3 = C_{18}N_{12} + NH_3.$$

Cyamelursäure: $C_{12}H_3N_7O_6$.

109. Beim Kochen von Mellonkalium mit concentrirter Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und es entsteht cyamelursaures Kali und Ammelid (Melanurensäure):

$$\underbrace{C_{18}N_{13}K_3}_{\text{Mellonkalium}} + 10\,HO = \underbrace{C_{12}K_3N_7O_6}_{\text{cyamelursaures Kali}} + \underbrace{C_6H_4N_4O_4}_{\text{Ammelid}} + 2\,NH_3.$$

Das cyamelursaure Kali scheidet sich beim Erkalten in Krystallnadeln ab, das Ammelid bleibt in der Mutterlauge gelöst.

Säuren scheiden aus dem Kalisalz die Cyamelursäure als weissen krystallinischen Niederschlag ab; in kaltem Wasser ist

sie sehr wenig löslich, leichter in kochendem. Sie enthält 3 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Beim Kochen mit Salpetersäure oder anderen starken Säuren geht sie in Cyanursäure über:

$$C_{12}H_3N_7O_6 + 6HO = 2C_6H_3N_3O_6 + NH_3.$$

Mit Ausnahme der cyamelursauren Alkalien sind die übrigen Salze der Säure in Wasser unlöslich.

Schwefelmellonwasserstoffsäure: $H . C_6N_4H_3S_4$.

110. Diese Säure entsteht beim Auflösen von Pseudoschwefelcyan in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Es entweicht hierbei Schwefelwasserstoff und Kohlensäure; die Lösung enthält Schwefelmellonkalium, Schwefelcyankalium und Schwefel scheidet sich ab. Folgende Gleichung stellt diese Umsetzung dar:

$$4(C_4N_2HS_4) + 5(KS . HS) + 4HO = K . C_6N_4H_3S_4 + 4(K . C_2NS_2) + 10HS + 2CO_2 + 4S.$$

Durch Zusatz von Essigsäure kann man die Schwefelmellonwasserstoffsäure aus der Lösung fällen und durch Auflösen in Ammoniak von beigemengtem Schwefel trennen. Sie ist beinah unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, geschmacklos, röthet Lackmus. Sie zerfällt beim Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas und einen gelben Rückstand (den man früher Mellon nannte):

$$C_6H_4N_4S_4 = C_6N_4 + 4HS.$$

Mit den Alkalien und Erdalkalien bildet die Säure lösliche und krystallisirbare Salze; mit den schweren Metallen geht sie meist unlösliche Verbindungen ein.

Stickstofffreie Radicale und ihre Verbindungen.

111. Die Zahl der stickstofffreien Säuren ist weit grösser als die der stickstoffhaltigen. Sie gehören vorzugsweise dem Pflanzenreiche an, obwohl auch andere im Thierorganismus sich bilden, andere endlich künstlich dargestellt werden.

Wir werden sie in homologen Reihen geordnet beschreiben und bei jeder einzelnen Säure die in nächster Beziehung zu ihr stehenden Stoffe anführen. Wir beginnen mit den einbasischen Säuren und lassen hierauf die zweibasischen und dreibasischen Säuren folgen.

Einbasische Säuren.

112. Sie enthalten (als Hydrate) meistens 4 Aeq. Sauerstoff und entweder eben so viele Aequivalente oder weniger Wasserstoff- wie Kohlenstoff-Aequivalente. Sie sind mit wenigen Ausnahmen ohne Zersetzung flüchtig.

Es gehören hierher besonders drei homologe Reihen nämlich:

die Reihe der fetten Säuren . . . . . $C_{2n} H_{2n} O_4$,
die Reihe der Oelsäuren . . . . . $C_{2n} H_{2(n-1)} O_4$,
die sogenannte Benzoësäure-Reihe . . $C_{2n} H_{2(n-4)} O_4$,

woran noch mehrere einzeln stehende Säuren sich schliessen.

Reihe der fetten Säuren: $C_{2n} H_{2n} O_4$.

113. Diese Säuren, deren Mehrzahl in den Fetten des Pflanzen- und Thierreichs sich findet, sind hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens nahe mit einander verwandt.

Man nimmt in ihnen entweder ein sauerstoffhaltiges Radical $C_{2n} H_{2n-1} O_2$, oder ein sauerstofffreies Radical $C_{2n} H_{2n-1}$ an. Von den Verbindungen, welche in naher Beziehung zu den Säuren stehen, werden wir anführen:

1) Die Anhydride oder wasserfreien Säuren.

2) Die chlorhaltigen Substitutionsproducte. Sie enthalten ein von dem Radical der Säure durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor abzuleitendes Radical.

3) Die Aldehyde, $C_{2n}H_{2n}O_2$. Sie gehen durch Oxydation (unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff) leicht in Säuren über. Nach der Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale sind sie als Verbindungen der Radicale mit Wasserstoff anzusehen:

Säurehydrat . . . . . $C_{2n}H_{2n-1}O_2\}O_2$.
$H\}$

Aldehyd . . . . . $C_{2n}H_{2n-1}O_2\}$
$H\}$

Der Theorie der sauerstofffreien Radicale zufolge sind sie die niedrigeren Oxyde der Säureradicale:

Säurehydrat . . . . . $HO . C_{2n}H_{2n-1}O_3$,
Aldehyd . . . . . $HO . C_{2n}H_{2n-1}O$.

4) Die Chloride der sauerstoffhaltigen Radicale (oder die Oxychloride der sauerstofffreien Radicale):

Chloride . . . . . $(C_{2n}H_{2n-1}O_2)Cl$,
Oxychloride . . . . . $(C_{2n}H_{2n-1})O_2Cl$.

5) Die Ketone (Acetone), $C_{4n-2}H_{4n-2}O_2$. Sie enthalten zwei verschiedene Radicale, nämlich das Radical der Säure und ein kohlenstoffärmeres Radical.

Bei der Annahme sauerstoffhaltiger Radicale kann man ihre nähere Zusammensetzungsweise ausdrücken durch das Schema:

$C_{2n}\quad H_{2n-1}\quad O_2\}$.
$C_{2(n-1)}H_{2n-1}\quad\}$

Nach der Theorie der sauerstofffreien Radicale dagegen entspricht die Anordnung der Elemente dem Schema:

$$(C_{2n}H_{2n-1})O + (C_{2(n-1)}H_{2n-1})O.$$

Die sauerstoffhaltigen Radicale, welche man in diesen Säuren annimmt, müssen als gepaarte Radicale betrachtet werden, so dass nämlich sauerstofffreie Radicale mit Kohlenoxyd, C_2O_2, gepaart, dieselben zusammensetzen.

In folgender Weise stellt sich z. B. die Zusammensetzung dieser Radicale dar:

Das Radical der Ameisensäure . . $C_2HO_2 = H . C_2O_2$,
» » » Essigsäure . . . $C_4H_3O_2 = C_2H_3 . C_2O_2$,
» » » Propionsäure . . $C_6H_5O_2 = C_4H_5 . C_2O_2$,
» » » Buttersäure . . . $C_8H_7O_2 = C_6H_7 . C_2O_2$,
» » » Valeriansäure . . $C_{10}H_9O_2 = C_8H_9 . C_2O_2$,
» » » Capronsäure . . $C_{12}H_{11}O_2 = C_{10}H_{11} . C_2O_2$,

u. s. w.

Alle diese Säuren sind unzersetzt flüchtig, aber der Siedepunkt liegt um so höher, je grösser ihr Aequivalent ist. Die

einfacheren Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, welche erst in niederer Temperatur fest werden. Die höheren Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, deren Schmelzpunkt für einen Mehrgehalt von C_2H_2 um 3 bis 4° steigt. Mit Ausnahme der beiden ersten Glieder der Reihe sind die Säuren und ihre Salze sämmtlich fettig anzufühlen. Die unteren Glieder sind in Wasser löslich, doch nimmt mit steigendem Aequivalent die Löslichkeit ab, und die höheren Glieder sind in Wasser unlöslich. Sie lösen sich sämmtlich in Alkohol und in Aether auf.

Die einzelnen Glieder dieser Reihe sind:

Ameisensäure	$HO . C_2 H O_3$,
Essigsäure	$HO . C_4 H_3 O_3$,
Propionsäure (Metacetonsäure) .	$HO . C_6 H_5 O_3$,
Buttersäure	$HO . C_8 H_7 O_3$,
Baldriansäure	$HO . C_{10} H_9 O_3$,
Capronsäure	$HO . C_{12} H_{11} O_3$,
Oenanthylsäure	$HO . C_{14} H_{13} O_3$,
Caprylsäure	$HO . C_{16} H_{15} O_3$,
Pelargonsäure	$HO . C_{18} H_{17} O_3$,
Caprinsäure	$HO . C_{20} H_{19} O_3$,
Laurostearinsäure	$HO . C_{24} H_{23} O_3$,
Myristinsäure	$HO . C_{28} H_{27} O_3$,
Margarinsäure (Palmitinsäure) .	$HO . C_{32} H_{31} O_3$,
Stearinsäure	$HO . C_{36} H_{35} O_3$,
Arachinsäure (Butinsäure) . . .	$HO . C_{40} H_{39} O_3$,
Behensäure	$HO . C_{44} H_{43} O_3$,
Cerotinsäure	$HO . C_{54} H_{53} O_3$,
Melissinsäure	$HO . C_{60} H_{59} O_3$.

Wir wollen diese Reihe von Säuren in zwei Abtheilungen bringen, und in die erste alle Säuren von niederem Aequivalent bis zu $C_{20} H_{19} O_3$, in die zweite Abtheilung die Säuren von höherem Aequivalent rechnen.

Flüssige fette Säuren.

114. Die Säuren sind sämmtlich bei einer Temperatur von 30° flüssig und destilliren beim Erhitzen unzersetzt über, beim Kochen mit Wasser verflüchtigen sie sich mit den Wasserdämpfen, in Wasser sind sie löslich, die Säuren mit dem höchsten Aequivalent aber nur in kleiner Menge in der Wärme. Alle Salze dieser Säuren sind in Wasser löslich, die Baryt- und Sil-

bersalze derselben um so weniger, je höher das Aequivalent der Säure ist. Durch viele Oxydationsprocesse entsteht eine Anzahl derselben gemeinschaftlich; bei Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure entstehen sie sämmtlich. Die Ursache hiervon ist darin zu suchen, dass jede einzelne derselben durch Oxydation unter gewissen Umständen in das vorhergehende Glied verwandelt werden kann, indem 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Die näheren Umstände dieser Umwandlung sollen bei der Valeriansäure (139.), bei welcher sie genauer untersucht wurden, ausführlich angegeben werden.

Ameisensäure: $HO \cdot C_2HO_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

115. Die Ameisensäure (Formylsäure) kommt in der Natur fertig gebildet vor. Man hat sie in den Ameisen, den Brennnesseln und den Fichtennadeln gefunden, aus denen man sie durch Destillation mit Wasser darstellen kann. Sie ist ferner eines der gewöhnlichsten Oxydationsproducte organischer Stoffe, und entsteht daher sehr häufig, wenn man organische Stoffe mit Braunstein und Schwefelsäure oder Chromsäure erhitzt, oder wenn man sie mit Kalihydrat schmilzt. Sie bildet sich auch beim Erhitzen von Oxalsäure (am besten mit Sand oder Bimsstein vermengt) neben Kohlensäure nach der Gleichung:

$$2\,(HO \cdot C_2O_3) = C_2H_2O_4 + 2\,CO_2.$$

Diese Zersetzung findet besonders leicht beim Erhitzen einer Mischung von Oxalsäure mit Glycerin statt, wobei letzteres unverändert bleibt.

Wenn Kohlenoxydgas bei 100° mit Kalihydrat in Berührung ist, so wird es langsam absorbirt und es entsteht ameisensaures Kali:

$$2\,CO + KO \cdot HO = \left.\begin{matrix} C_2HO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2.$$

Um sie darzustellen, benutzt man gewöhnlich Zucker, Stärkmehl oder Weinsäure. Man erhitzt z. B. 30 Thle. Zucker mit 10 Thln. zweifach-chromsaurem Kali und 16 Thln. Wasser unter allmäligem Zusatze von 3 Thln Schwefelsäure. Die Ameisensäure destillirt, mit Wasser gemengt, über; sie wird mit überschüssiger Kalkmilch zusammengebracht und durch Eindampfen als ameisensaurer Kalk erhalten. Durch Destillation mit ver-

dünnter Schwefelsäure erhält man daraus wasserhaltige Ameisensäure.

Um das reine Ameisensäurehydrat darzustellen, behandelt man trocknes ameisensaures Bleioxyd mit getrocknetem Schwefelwasserstoffgas, wobei Schwefelblei und Ameisensäurehydrat entstehen, welch' letzteres beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt und in einer gut abgekühlten Vorlage verdichtet werden kann.

Das Ameisensäurehydrat ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei — 1° in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 100° kocht. Ihr specif. Gewicht ist 1,235, sie riecht durchdringend sauer, und ein Tropfen derselben bringt auf der Haut eine Blase hervor. Sie verbindet sich mit mehr Wasser zu einem zweiten Hydrat, $C_2H_2O_4 + HO$, welches bei 106° siedet und bei 15° noch nicht fest wird. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Wasser- und Kohlenoxydgas zersetzt nach der Gleichung:

$$C_2H_2O_4 = 2HO + 2CO.$$

Die Ameisensäure wird leicht zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, so durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwamm, durch Chlor, Salpetersäure und die Oxyde der edlen Metalle. Erwärmt man Ameisensäure mit Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxydul, so scheidet sich das metallische Quecksilber als ein grauer Niederschlag ab, während Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht:

$$C_2H_2O_4 + 2HgO = 2CO_2 + 2HO + 2Hg.$$

Beim Erhitzen mit Natron-Kalk verwandelt sie sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Oxalsäure:

$$(C_2H_2O_4) = C_2HO_4 + H.$$

Man kennt weder die wasserfreie Ameisensäure noch die Aldehyde der Säure oder andere Verbindungen des Säureradicals.

116. Ameisensaure Salze. Man erhält sie durch Auflösen der Metalloxyde oder kohlensauren Metalloxyde in der wässerigen Säure. Ihre allgemeine Formel ist $MO . C_2HO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\M\end{matrix}\right\} O_2$.

Ameisensaures Ammoniak, $NH_4O . C_2HO_3$, krystallisirt in rechtwinkligen Säulen. Beim raschen Erhitzen zerfällt es in Blausäure und Wasser:

$$NH_4O . C_2HO_3 = C_2NH + 4HO.$$

Wie früher erwähnt, zerfällt umgekehrt die Blausäure bei

der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Ameisensäure und Ammoniak.

Ameisensaures Bleioxyd, $PbO \cdot C_2HO_3$, wird durch Auflösen von Bleioxyd in Ameisensäure und Eindampfen dargestellt, und krystallisirt in lebhaft glänzenden weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer löslich und löst sich in Weingeist fast gar nicht auf.

Essigsäure: $HO \cdot C_4H_3O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

117. Die Essigsäure (Acetylsäure), die älteste bekannte Säure, kommt zum Theil in dem Pflanzensaft an Basen gebunden vor, theils auch in thierischen Flüssigkeiten. Sie bildet sich in zahlreichen Fällen aus anderen organischen Stoffen, namentlich bei der trocknen Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Körper und bei der unvollkommenen Oxydation oder Fäulniss derselben. Im Grossen stellt

entweder durch trockne De

wesung aus alkoholischen

Der Alkohol, $C_4H_6O_2$

nicht, bei Gegenwart von

stoff oxydirt. Er verliert

welche Wasser bilden, und

welcher weiter 2 Aeq. Sau

übergeht. Folgende Gleich

$$C_4H_6O_2 + 4$$

Diese Oxydation des

entweder mit verwesend

Fig. 17.

Essigsäure verdampft, verdichtet sich auf der kalten Wand der Glocke und rinnt in Tropfen auf den Teller. Gleichzeitig bildet sich stets eine gewisse Menge von Aldehyd, indem ein Theil des Alkohols eine unvollständige Oxydation erleidet.

Die Fabrikation des Essigs, welcher verdünnte Essigsäure ist, beruht auf einer ähnlichen Oxydation des in gegohrenen Flüssigkeiten (z. B. Bier, Wein) enthaltenen Alkohols, wobei die Aufnahme des Sauerstoffs durch die Gegenwart eines im Zustande der Verwesung begriffenen Ferments bewirkt wird. Es ist hinreichend, diese Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 20 bis 35° dem Zutritt der Luft auszusetzen.

Zu einer raschen Ueberführung des Alkohols in Essigsäure, wie dies bei der Schnellessigfabrikation geschieht, muss derselbe verdünnt sein, und der Luft eine grosse Oberfläche darbieten. Im Grossen nimmt man einen mit 8 bis 9 Thln. Wasser verdünnten Alkohol (Branntwein), und lässt ihn tropfenweise auf Fässer fallen, welche mit Hobelspänen gefüllt sind. Diese Fässer *A* (Fig. 18), Essigbildner genannt, enthalten unten eine Anzahl von Löchern *a*, sowie oben eben solche *b*, wodurch ein fortwährender Luftwechsel in dem Fasse bedingt wird. Am oberen Theil des Fasses ist ferner ein siebförmiger Boden *c d e* angebracht, durch welchen der Alkohol, in Tropfen zertheilt, auf die Holzspäne fliesst [illegible]d allmälig bis auf den [illegible]en des Fasses rinnt. Holzspäne werden

geht, namentlich anfangs, eine wässerige Flüssigkeit über, welche neben Wasser viel Essigsäure, Holzgeist und brenzliche Oele enthält. Man sättigt dieselbe mit Kalk und zersetzt den gelösten essigsauren Kalk mit schwefelsaurem Natron. Es scheidet sich hierbei schwer löslicher Gyps ab, und aus der Lösung gewinnt man, durch Eindampfen zur Krystallisation, Krystalle von essigsaurem Natron, die man stark erhitzt, so dass die beigemengten Brandöle sich theils verflüchtigen, theils zerstört werden, und destillirt den Rückstand mit Schwefelsäure. Man kann auch unmittelbar den essigsauren Kalk mit Chlorwasserstoffsäure zerlegen und die Essigsäure abdestilliren.

Zur Darstellung des reinen Essigsäurehydrats destillirt man trocknes essigsaures Kali oder Natron mit concentrirter Schwefelsäure oder zweifach-schwefelsaurem Kali. Das Essigsäurehydrat (Eisessig) ist eine farblose Flüssigkeit von scharfsaurem Geschmack und stechendem Geruch. Bei 0° erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche erst bei 16° schmilzt. Das specif. Gewicht dieser Säure ist 1,063 bei 18°, sie siedet bei 119°, ihre Dampfdichte beträgt 2,09. Beim Verdünnen mit Wasser nimmt das specif. Gewicht der Essigsäure zu; am schwersten ist die Säure $C_4H_4O_4 + 2HO$, deren specif. Gewicht 1,079 beträgt, beim weiteren Verdünnen mit Wasser vermindert sich ihre Dichtigkeit wieder.

118. Essigsaure Salze. Die Essigsäure bildet mit den Basen in Wasser lösliche, neutrale Salze, von der allgemeinen Formel $MO \cdot C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$. Mit einigen Basen bildet die Essigsäure auch ausserdem basische Salze, z. B. mit Bleioxyd und Kupferoxyd, und mit Kali ein zweifach-saures Salz. Die Alkalisalze lassen sich fast bis zum Glühen ohne Zersetzung erhitzen. In der Glühhitze zerfallen sie aber in kohlensaures Alkali und Aceton (127.). Die Salze mit Erden oder schweren Metalloxyden geben beim Erhitzen einen Theil unzersetzte Essigsäure, während ein anderer in Aceton, Kohlensäure und andere Producte zerfällt. Mit Kalihydrat gemengt und erhitzt, zerfallen sie noch vor dem Glühen in Sumpfgas und kohlensaures Kali: $C_4H_4O_4 + 2KO = C_2H_4 + 2(KO \cdot CO_2)$.

Einfach-essigsaures Kali, $KO \cdot C_4H_3O_3$, ist äusserst leicht in Wasser löslich, so dass es schwierig krystallisirt und an der Luft zerfliesst. Aus der alkoholischen Lösung desselben fällt Kohlensäure, die man hindurchleitet, kohlensaures Kali unter Freiwerden von Essigsäure, während umgekehrt wässerige

Essigsäure mit Leichtigkeit Kohlensäure aus kohlensaurem Kali austreibt. Diese Zersetzung rührt von der Unlöslichkeit des kohlensauren Kalis in Alkohol her.

Zweifach-essigsaures Kali, $KO . HO . 2C_4H_3O_3$. Versetzt man das einfach-essigsaure Kali mit überschüssiger Essigsäure und dampft ein, so bleibt ein fester Rückstand, welcher aus perlglänzenden biegsamen Nadeln besteht. Er schmilzt bei 148° und entwickelt bei 200° Essigsäurehydrat, unter Hinterlassung von einfach-essigsaurem Kali.

Einfach-essigsaures Natron, $NaO . C_4H_3O_3 + 6HO$, krystallisirt leicht in schief-rhombischen Säulen, welche an der Luft sich nicht verändern. Sie lösen sich in 2,8 Thln. kaltem und in viel weniger kochendem Wasser.

Ein zweifach-essigsaures Natron lässt sich nicht wie das zweifach-essigsaure Kali darstellen.

Essigsaures Eisenoxyd. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure erhält man unter Entwickelung von Wasserstoffgas essigsaures Eisenoxydul, welches aus der Luft schnell Sauerstoff anzieht und in Oxydsalz übergeht. Durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhält man eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, die dunkelrothbraun gefärbt ist und durch Alkohol nicht gefällt wird. Beim Kochen der Lösung scheidet sich sämmtliches Eisenoxydhydrat mit wenig Essigsäure verbunden ab, während Essigsäure frei wird.

Essigsaure Thonerde erhält man durch Vermischen von schwefelsaurer Thonerde mit essigsaurem Bleioxyd. Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung scheidet beim Kochen alle Thonerde als basisches Salz ab.

Einfach-essigsaures Bleioxyd, $PbO . C_4H_3O_3 + 3HO$, im Handel Bleizucker genannt, wird im Grossen durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig dargestellt und krystallisirt in wasserhellen vierseitigen Prismen von anfangs süssem, später widrig metallischem Geschmack. Es löst sich in $1\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. Alkohol. An der Luft verwittern die Krystalle. Erhitzt man den von Wasser durch Trocknen befreiten Bleizucker, so schmilzt er und verliert $\frac{1}{3}$ seiner Säure in zersetzter Gestalt, worauf er plötzlich zu einer grauweissen Masse von $\frac{2}{3}$ essigsaurem Bleioxyd erstarrt. Löst man den Rückstand in Wasser auf, so kann man durch Eindampfen das Salz in perlglänzenden Blättern krystallisirt erhalten.

Halb-essigsaures Bleioxyd, $2\,PbO\,.\,C_4H_3O_3 + 2HO$. Beim Kochen der wässerigen Lösung von 1 Thl. Bleizucker mit 0,6 Thln. Bleioxyd löst sich viel Bleioxyd auf und durch Zusatz von Alkohol scheidet sich das halb-essigsaure Bleioxyd aus der Lösung ab.

Drittel-essigsaures Bleioxyd, $3\,PbO\,.\,C_4H_3O_3$. Kocht man eine Bleizuckerlösung mit überschüssigem Bleioxyd und vermischt die Flüssigkeit mit Weingeist, so scheiden sich feine, durchsichtige Nadeln aus. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und reagirt stark alkalisch. Die Lösung dieses Salzes, welche man Bleiessig nennt, wird zur Darstellung von kohlensaurem Bleioxyd angewendet.

Sechstel-essigsaures Bleioxyd, $6PbO\,.\,C_4H_3O_3 + 3HO$. Bleizucker giebt, mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, dieses Salz in Form eines weissen Niederschlags. Dasselbe bildet sich auch, wenn man eine Bleizuckerlösung mit überschüssigem Bleioxyd schüttelt.

Einfach-essigsaures Kupferoxyd, $CuO\,.\,C_4H_3O_3 + HO$. Der sogenannte destillirte Grünspan wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure dargestellt und krystallisirt in dunkelgrünen rhombischen Säulen. Der gewöhnliche Grünspan ist hauptsächlich halb-essigsaures Kupferoxyd, $2\,CuO\,.\,C_4H_3O_3$, gemengt mit mehr oder weniger zweidrittel-saurem Kupferoxyd. Er wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer nimmt hierbei Sauerstoff auf und überzieht sich mit einer dicken Schicht von Grünspan, die man abklopft. Behandelt man den Grünspan mit kaltem Wasser und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so krystallisirt zweidrittel-saures Salz, $3\,CuO\,.\,2\,C_4H_3O_3 + 6\,HO$, in bläulichen Schuppen.

Drittel-essigsaures Kupferoxyd: $3\,CuO\,.\,C_4H_3O_3 + \frac{1}{2}\,HO$. Vermischt man die kochende Auflösung des einfach-sauren Salzes mit Ammoniak, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und erhält die Lösung längere Zeit bei 60°, so entsteht ein grüner, krystallinischer Niederschlag.

Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk, $CaO\,.\,CuO\,.\,2\,C_4H_3O_3 + 8\,HO$. Erwärmt man ein Gemenge von 1 Aeq. krystallisirtem Grünspan und 1 Aeq. Kalkhydrat und Wasser und setzt so viel Essigsäure zu, dass Alles sich löst, so scheidet sich beim Verdun-

sten das Doppelsalz in blauen, achtseitigen Säulen des quadratischen Systems ab.

Der Grünspan hat eine bedeutende Anwendung zur Darstellung grüner Farben. Eine der wichtigsten ist das Schweinfurtergrün, ein Doppelsalz von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd, $3(CuO . AsO_3) + CuO . C_4H_3O_3$, das man durch Vermischen der kochenden Lösung gleicher Theile arseniger Säure und krystallisirten Grünspans darstellt. Der anfangs missfarbige Niederschlag nimmt beim Stehen in der Flüssigkeit eine schöne grüne Farbe an.

Essigsaures Silberoxyd, $AgO . C_4H_3O_3$. Vermischt man salpetersaures Silberoxyd mit essigsaurem Natron in concentrirter wässeriger Lösung, so scheidet sich essigsaures Silberoxyd in weissen, perlglänzenden, weichen Nadeln ab, welche sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen.

Wasserfreie Essigsäure: $C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$.

119. Die wasserfreie Essigsäure (Essigsäure-Anhydrid) erhält man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron:

$$6(NaO . C_4H_3O_3) + PCl_3O_2 = 6(C_4H_3O_3) + 3NaCl + 3NaO.PO_5.$$

Man setzt zu trocknem essigsaurem Natron tropfenweise Phosphoroxychlorid, wobei sich die Masse erwärmt und die wasserfreie Essigsäure überdestillirt; durch abermalige Rectification über essigsaures Natron entfernt man das anfangs beigemengte Chloracetyl. Statt des Phosphoroxychlorids kann man auch Benzoylchlorid anwenden, indem bei überschüssigem essigsaurem Natron dabei nur wasserfreie Essigsäure frei wird.

Das Essigsäure-Anhydrid ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von 1,073 specif. Gewicht bei 20°. Sie siedet bei 137,°5, riecht der Essigsäure ähnlich, aber viel stärker. Ihre Dampfdichte beträgt 3,47, wonach die Formel $C_4H_3O_3$ 2 Vol. Dampf bildet.

In Wasser sinkt sie unter, ohne sich anfangs damit zu vermengen; nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen als in der Kälte, hat sie sich in Essigsäurehydrat verwandelt. Die wasserfreie Essigsäure vereinigt sich mit essigsaurem Kali zu einer eigenthümlichen Verbindung: $KO . C_4H_3O_3 + C_4H_3O_3$.

Chlorhaltige Substitutionsproducte der Essigsäure.

120. Durch Einwirkung des trocknen Chlorgases werden in der Essigsäure 1 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten, wodurch secundäre Radicale entstehen.

Chloracetylsäure: $HO . C_4H_2ClO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

121. Leitet man durch Essigsäurehydrat in zerstreutem Lichte Chlorgas, erwärmt zuletzt auf 100° C. und treibt das überschüssige Chlor durch einen Strom von Kohlensäure aus, so erhält man die Chloracetylsäure, welche der Essigsäure ähnlich riecht und mit Metalloxyden lösliche Salze bildet. Durch Auflösen von Silberoxyd in der Säure und Eindampfen zur Krystallisation erhält man das chloracetylsaure Silberoxyd, $AgO . C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3$, in weissen Schuppen, welche beim Verbrennen Chlorsilber hinterlassen. Die Bildung der Chloracetylsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4H_4O_4 + 2Cl = C_4H_3ClO_4 + HCl.$$

Trichloracetylsäure: $HO . C_4Cl_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

122. Diese, auch Chloressigsäure genannte Säure entsteht aus Essigsäurehydrat, durch Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlicht, sowie auch durch Oxydation des Chlorals und anderer Verbindungen. Die Säure krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, welche bei 40° C. schmelzen und bei 195° C. ohne Zersetzung sieden. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und röthet stark Lackmus. Mit den Basen bildet sie neutrale, in Wasser lösliche Salze.

Man kann der Trichloracetylsäure wieder das Chlor entziehen und sie in Essigsäure zurückverwandeln. Bringt man nämlich die Trichloracetylsäure, in Wasser gelöst, mit Kaliumamalgam zusammen, welches auf 1 Thl. Kalium 150 Thle. Quecksilber enthält, so bildet sich essigsaures Kali, Chlorkalium und Kali nach der Gleichung:

$$C_4Cl_3HO_4 + 2HO + 6K = KO . C_4H_3O_3 + 3KCl + 2KO.$$

Dieselbe Rückverwandlung in Essigsäure findet auch im Kreise des galvanischen Stroms durch den am negativen Pol sich abscheidenden Wasserstoff statt, wenn man einen schwachen gal-

vanischen Strom durch zwei amalgamirte Zinkplatten in eine Auflösung von trichloracetylsaurem Kali eintreten lässt.

Aldehyd: $HO.C_4H_3O$ oder $C_4H_3O_2\}H$.

123. Der Aldehyd bildet sich häufig bei der Oxydation organischer Stoffe. Bei der Behandlung von Alkohol mit Oxydationsmitteln wird demselben Wasserstoff entzogen, wodurch er in Aldehyd übergeht (daher der Namen: Alkohol dehydrogenatum, zusammengezogen Aldehyd): $C_4H_6O_2 + 2O = C_4H_4O_2 + 2HO$. Auch Zucker, Milchsäure und die eiweissartigen Stoffe geben bei der Oxydation neben anderen Producten Aldehyd. Der Aldehyd entsteht ferner bei der Einwirkung der Wärme aus vielen Körpern; Alkohol und Aether in Dampfform durch glühende Röhren geleitet, bilden Aldehyd; Milchsäure und milchsaure Salze liefern beim Erhitzen viel Aldehyd.

Auch durch Destillation einer Mischung von essigsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhält man eine reichliche Menge von Aldehyd, während im Rückstande kohlensaurer Kalk bleibt:

$$CaO.C_4H_3O_3 + CaO.C_2HO_3 = 2(CaO.CO_2) + C_4H_4O_2.$$

Um ihn darzustellen, erhitzt man 2 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser in einer Retorte. Das in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage gesammelte Destillat wird mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt und im Wasserbad abdestillirt. Der Aldehyd geht hierbei über, ist aber noch mit verschiedenen gleichzeitig gebildeten Stoffen vermengt; er wird daher mit Aether vermischt und trocknes Ammoniakgas eingeleitet, womit er eine in Aether unlösliche Verbindung, Aldehyd-Ammoniak, $NH_3.C_4H_4O_2$, bildet, welche sich in rhomboëdrischen Krystallen abscheidet. Beim Zersetzen von Aldehyd-Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure destillirt der Aldehyd als dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem Geruch über. Das specifische Gewicht des Aldehyds ist 0,801, er siedet bei 21°, mischt sich in jedem Verhältnisse mit Wasser, Alkohol und Aether. Er zieht aus der Luft leicht Sauerstoff an und verwandelt sich in Essigsäure, $C_4H_4O_2 + O_2 = C_4H_4O_4$. Erwärmt man die wässerige Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel. Der Aldehyd

entzieht nämlich dem Silberoxyd den Sauerstoff und scheidet hierdurch das Silber metallisch ab.

Durch Erwärmen mit Kalihydrat wird der Aldehyd unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs zerstört, indem sich ein brauner harzartiger Körper abscheidet. Auch durch concentrirte Schwefelsäure wird der Aldehyd unter Schwärzung zersetzt. Durch Schwefelwasserstoff wird der Aldehyd in sogenanntes Acetylmercaptan, $C_4H_4S_2$, verwandelt, welches in farblosen Nadeln krystallisirt und unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs sich leicht verflüchtigt.

Der Aldehyd verbindet sich mit zweifach-schwefeligsauren Alkalien zu krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Verbindungen. Leitet man in eine alkoholische Lösung von Aldehyd-Ammoniak schwefelige Säure, so erhält man farblose Krystalle von schwefeligsaurem Aldehyd-Ammoniak, $C_4H_4O_2 . NH_3 . 2SO_2$. Durch Säuren wird daraus schwefelige Säure leicht abgeschieden. Dieser Stoff ist mit Taurin isomer.

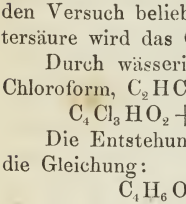
Der Aldehyd verwandelt sich leicht in isomere Verbindungen, von welchen man drei genauer kennt. Lässt man wasserhaltigen Aldehyd, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, stehen, so verwandelt er sich in 24 Stunden in eine Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, welche sich mit Wasser nicht mehr mischt, sondern wie Oel auf demselben schwimmt. Diese tropfbare Modification des Aldehyds (Paraldehyd) siedet erst bei 125° und nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf. Durch Destillation mit stärkerer Schwefelsäure. verwandelt sie sich wieder in gewöhnlichen Aldehyd. Man kennt ausserdem noch zwei feste Modificationen des Aldehyds, welche man zuweilen erhält, wenn wasserfreier Aldehyd in verschlossenen Gefässen längere Zeit aufbewahrt wird. Der Elaldehyd krystallisirt i durchsichtigen Säulen, welche bei + 2° schmelzen und bei 94° sieden. Seine Dampfdichte ist die dreifache Dampfdichte des Aldehyds, weshalb man ihm die Formel $C_{12}H_{12}O_6$ giebt. Andere Krystalle, welche vierseitige Säulen bilden, erhält man zuweilen unter nicht genau bekannten Umständen, welche bei 100° noch nicht schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Man hat diese Modification Metaldehyd genannt.

Chloral: $HO . C_4Cl_3O$ oder $C_4Cl_3O_2\}H$.

124. Das Chloral steht zu dem Aldehyd in derselben Beziehung, wie die Trichloressigsäure zur Essigsäure; es ist näm-

lich dreifach-gechlorter Aldehyd. Es bildet sich bei der Einwirkung des Chlors auf Alkohol, Stärkmehl oder Zucker. Um es darzustellen, leitet man durch wasserfreien Alkohol so lange Chlorgas, bis sich keine Salzsäure mehr bildet, schüttelt die Flüssigkeit hierauf mit concentrirter Schwefelsäure und destillirt sie über. Das Chloral ist ein farbloses dünnes Oel von 1,502 specif. Gewicht, welches bei 94° siedet. Es riecht durchdringend und greift die Nerven an. Beim Schütteln mit wenig Wasser verbindet es sich hiermit zu einem Hydrat $C_4Cl_3HO_2 + 2HO$, welches in sternförmigen Krystallen erstarrt. In mehr Wasser löst es sich leicht und bildet eine neutral reagirende Flüssigkeit, welche die Silberlösung nicht fällt. Beim Aufbewahren verwandelt sich das Chloral, auch in verschlossenen Gefässen, in eine weisse porcellanartige Masse, die in Wasser unlöslich ist, aber durch Erhitzen auf 180° wieder in lösliches Chloral übergeht. Bringt man Chloral in eine gebogene Röhre *abc* (Fig. 19), und schmilzt diese bei *c* zu, so erstarrt bald das Chloral, verflüchtigt sich aber beim Erhitzen von *a* und sammelt sich in dem anderen Schenkel wieder als flüssiges Chloral an, welches nach einiger Zeit sich wieder in unlösliches Chloral verwandelt; man kann in derselben Weise den Versuch beliebig oft wiederholen. Beim Kochen mit Salpetersäure wird das Chloral in Trichloressigsäure verwandelt.

Fig. 19.



Durch wässeriges Kali wird es in ameisensaures Kali und Chloroform, C_2HCl_3 (255.), zersetzt:

$$C_4Cl_3HO_2 + HO.KO = KO.C_2HO_3 + C_2HCl_3.$$

Die Entstehung des Chlorals aus Alkohol erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + 8Cl = C_4Cl_3HO_2 + 5HCl.$$

Das Brom wirkt in ähnlicher Weise auf Alkohol und verwandelt ihn in Bromal, $C_4Br_3HO_2$.

Acetylchlorid (Chloracetyl): $C_4H_3O_2Cl$.

125. Diese Benennung kommt der Verbindung nur nach der Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale zu, während sie nach der anderen Theorie Acetyloxychlorid, $(C_4H_3)O_2Cl$, genannt werden müsste.

Es entsteht bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Essigsäurehydrat neben Phosphoroxychlorid, nach der Gleichung:

$$C_4H_4O_4 + PCl_5 = C_4H_3O_2Cl + PCl_3O_2 + HCl.$$

Da es aber schwierig von dem Phosphoroxychlorid zu trennen ist, so stellt man es besser durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron dar:

$$3\,(NaO\,.\,C_4H_3O_3) + PCl_3O_2 = 3\,C_4H_3O_2Cl + 3\,NaO\,.\,PO_5.$$

Zu wasserfreiem essigsaurem Natron setzt man tropfenweise Phosphoroxychlorid, wobei eine lebhafte Einwirkung stattfindet, so dass das Chloracetyl sogleich sich verflüchtigt und durch Abkühlen als Flüssigkeit erhalten wird. Man reinigt es durch abermalige Destillation über essigsaures Natron.

Es ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von 1,125 specif. Gewicht, die bei 55° C. siedet. Sie raucht schwach an der Luft, greift aber die Schleimhäute heftig an. In Wasser sinkt sie erst unter, mischt sich aber bald damit unter Wärmeentwickelung, indem Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure entstehen:

$$C_4H_3O_2Cl + 2\,HO = C_4H_4O_4 + HCl.$$

Mit essigsaurem Natron zusammengebracht, liefert sie Essigsäure-Anhydrid:

$$C_4H_3O_2Cl + NaO\,.\,C_4H_3O_3 = 2\,C_4H_3O_3 + NaCl.$$

Trichloracetylchlorid: $C_4Cl_4O_2$.

126. Diese Verbindung steht zu dem Acetylchlorid in demselben Verhältniss, wie die Trichloressigsäure zu der Essigsäure und das Chloral zu dem Aldehyd. Sie kann nämlich als das Chlorid des secundären Radicals $C_4Cl_3O_2$ betrachtet werden (oder als das Oxychlorid des Radicals C_4Cl_3). Man hat sie früher auch Chloraldehyd genannt. Sie entsteht bei der Einwirkung der Wärme auf gechlorte Aetherarten (281.). Der Perchloressigäther, $C_8Cl_8O_4$, zerfällt, wenn man ihn in Dampfform durch ein schwach glühendes Rohr leitet, in 2 Moleküle Trichoracetylchorid. Auch der sogenannte Perchloräther (279.), C_4Cl_5O, zerfällt leicht beim Erhitzen in Trichloracetylchlorid und Chlorkohlenstoff, nach der Gleichung:

$$2\,C_4Cl_5O = C_4Cl_4O_2 + C_4Cl_6.$$

Das Trichloracetylchlorid ist eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit, von 1,608 specif. Gewicht, die bei 118° C. siedet. In Wasser sinkt es unter, zersetzt sich aber bald damit in Trichloressigsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4Cl_4O_2 + 2\,HO = C_4Cl_3HO_4 + HCl.$$

$$\text{Aceton: } C_6H_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}.$$

127. Es entsteht bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze (besonders des Kalk-, Baryt-, Magnesia- oder Bleisalzes), sowie überhaupt, wenn Essigsäure der Glühhitze ausgesetzt wird:

$$2\,(CaO\,.\,C_4H_3O_3) = C_6H_6O_2 + 2\,(CaO\,.\,CO_2).$$

Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation von Zucker, Weinsäure und anderer Körper; es bildet einen Bestandtheil des rohen Holzgeistes.

Das bei der trocknen Destillation von essigsaurem Kalk erhaltene Destillat wird mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei man den bei 56° C. übergehenden Theil für sich sammelt.

Das Aceton ist eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht bei 0° C., die bei 56° C. siedet. Es lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen mischen.

In Berührung mit Alkalihydraten und Sauerstoff wird es gebräunt und verharzt. Leitet man die Dämpfe desselben über erhitzten Kalikalk, so erhält man unter Entwickelung von Wasserstoff essigsaures und ameisensaures Kali:

$$C_6H_6O_2 + 2\,(KO\,.\,HO) + 2\,HO = KO\,.\,C_4H_3O_3 + KO\,.\,C_2HO_3 + 6\,H.$$

Das Aceton löst, ähnlich wie der Weingeist, viele in Wasser unlösliche Stoffe auf (Harze, Farbstoffe).

Das Aceton nähert sich in vielen Beziehungen den Aldehyden; man kann annehmen, dass es von dem Aldehyd nur durch Vertretung eines Aequivalents Wasserstoff durch Methyl, C_2H_3, verschieden ist:

$$\text{Aldehyd, } \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \text{ oder } C_4H_3O + HO.$$

$$\text{Aceton, } \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} \text{ oder } C_4H_3O + C_2H_3O.$$

Es leitet sich daher wie der Aldehyd von der Grundform $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ ab.

Wie der Aldehyd vereinigt sich auch das Aceton mit zweifach-schwefeligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen; z. B. $C_6H_6O_2 + KO\,.\,SO_2$ und $C_6H_6O_2 + HO\,.\,KO\,.\,2\,SO_2$.

Durch Einwirkung von Chlor wird in dem Aceton 1 Aeq. Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor ersetzt. Mischt man

Aceton mit starker Salzsäure und setzt chlorsaures Kali zu, so erhält man als Endproduct fünffach gechlortes Aceton, $C_6HCl_5O_2$, als eine dem Chloral ähnlich riechende ölartige Flüssigkeit von 1,7 specif. Gewicht, die bei etwa 190° C. siedet. In Wasser ist es nur wenig löslich, doch vereinigt es sich damit zu einer krystallinischen Verbindung.

128. Wird das Aceton mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so wird ihm zuerst 1 Aeq. Wasser entzogen, wodurch dasselbe in das sogenannte Mesityloxyd, C_6H_5O, übergeht, welches durch Zusatz von Wasser abgeschieden und durch Destillation rein erhalten werden kann. Erhitzt man dagegen Aceton mit concentrirter Schwefelsäure, so wird demselben sämmtlicher Sauerstoff in Verbindung mit Wasserstoff entzogen und es destillirt ein gelbliches Oel über, Mesitylol genannt, das man durch wiederholte Rectification rein erhält.

Das Mesitylol, $C_{18}H_{12}$, ist eine farblose, leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 102° C. siedet. Es entsteht aus dem Aceton nach folgender Gleichung:

$$3\,(C_6H_6O_2) = C_{18}H_{12} + 6\,HO.$$

Durch Behandlung mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert das Mesitylol eine Reihe von Substitutionsproducten, indem ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod oder Untersalpetersäure vertreten werden. Bei der Behandlung mit mässig concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Mesitylol in einen krystallinischen Stoff, das Binitromesitylol, $C_{18}\left.\begin{matrix}H_{10}\\X_2\end{matrix}\right\}$; durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es dagegen in Trinitromesitylol, $C_{18}\left.\begin{matrix}H_9\\X_3\end{matrix}\right\}$, übergeführt, welches in silberglänzenden Nadeln krystallisirt.

Propionsäure: $HO.C_6H_5O_3$ oder $C_6H_5O_2\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

129. Die Propionsäure, auch Metacetonsäure genannt, entsteht, wie alle Säuren dieser Reihe, bei der Oxydation der Fette und Albuminkörper, sowie bei der Gährung des Glycerins und des Zuckers unter gewissen Umständen. Eigenthümlich ist ihr aber die Bildung aus Cyanäthyl durch Behandlung mit Kali, sowie durch Oxydation des sogenannten Metaceton, $C_{12}H_{10}O_2$,

welches durch Destillation von Zucker oder Gummi mit überschüssigem Kalk erhalten wird.

Um Propionsäure nach der ersten Weise darzustellen, erhitzt man starke Kalilauge in einer Retorte, lässt durch den Tubulus derselben tropfenweise Cyanäthyl zufliessen, und zersetzt das zuletzt zurückbleibende propionsaure Kali mit Schwefelsäure, wobei die Propionsäure überdestillirt. Der Cyanäthyl zerfällt hierbei unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Propionsäure und Ammoniak:

$$C_6H_5N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3.$$

Aus Metaceton stellt man die Propionsäure dar, indem man es mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali destillirt, wobei ein Gemenge von Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure übergeht, das mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft wird. Hierbei scheidet sich das essigsaure Natron in Krystallen aus, während das propionsaure Natron in der Mutterlauge zurückbleibt und durch Destillation mit Schwefelsäure Propionsäure liefert. Die Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{10}O_2 + 10O = C_6H_6O_4 + C_4H_4O_4 + 2CO_2.$$

Die Propionsäure krystallisirt in niederer Temperatur in Blättern und ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, die bei 138° C. bis 140° C. kocht. Ihr specif. Gewicht ist 0,991 bei 25° C. Sie lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen, wird aber durch Phosphorsäure oder Chlorkalium abgeschieden und schwimmt als eine ölartige Schicht über der Flüssigkeit. Die Säure verdankt den Namen Propionsäure dieser letzteren Eigenschaft, indem sie in der Reihe der fetten Säuren die erste ist, welche sich in Form einer Oelschicht über wässerige Flüssigkeiten erhebt.

Die propionsauren Salze sind in Wasser sämmtlich löslich, die Alkalisalze fühlen sich fettig an. Der propionsaure Baryt, $BaO.C_6H_5O_3 + HO$, krystallisirt in rhombischen Säulen; auf Wasser geworfen, schwimmen kleine Stückchen auf der Oberfläche unter drehender Bewegung, bis sie gelöst sind. Das einfach-propionsaure Bleioxyd, $PbO.C_6H_5O_3$, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer gummiartigen Masse ein; dagegen krystallisirt basisch-propionsaures Bleioxyd. Das propionsaure Silberoxyd, $AgO.C_6H_5O_3$, krystallisirt aus der Lösung in kochendem Wasser in feinen glänzenden Büscheln. Bei 100° C. schwärzt es sich unter theilweiser Zersetzung.

130. Man kennt auch die übrigen Verbindungen des Radi-

cals der Propionsäure; sie gleichen den entsprechenden Acetylverbindungen sehr, sind aber noch weniger untersucht. Es zählt hierher die

wasserfreie Propionsäure . $2(C_6H_5O_3)$,
Propionsäure-Aldehyd . . $C_6H_6O_2$,
Propionylchlorid . . . . $C_6H_5O_2Cl$.

Das Keton der Propionsäure, $C_{10}H_{10}O_2$, Propionon genannt, wird beim Erhitzen von propionsaurem Baryt als eine leichte, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit erhalten, die bei 100° C. siedet. Durch Salpetersäure oxydirt, liefert es neben anderen Producten Propionsäure.

Buttersäure: $HO . C_8H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$.

131. Die Buttersäure findet sich neben mehreren anderen fetten Säuren, mit Glycerin verbunden, in der Butter; ferner im freien Zustande im Johannisbrot. Sie entsteht bei verschiedenen Gährungsprocessen aus Zucker, milchsauren Salzen, und findet sich daher im Sauerkraut, sauren Gurken u. s. w.; sie bildet sich ferner bei dem Faulen der eiweissartigen Stoffe und des Leims, sowie bei der Oxydation derselben Stoffe.

Man stellt die Buttersäure am besten aus Zucker dar, indem man denselben mit fein zertheiltem kohlensaurem Kalk (Kreide), faulendem Käse und Wasser, bei einer Temperatur von 30 bis 35° C., einige Wochen lang stehen lässt. Die Masse gesteht anfangs zu milchsaurem Kalk, wird aber bald flüssig und geht hierbei unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlensäure in buttersauren Kalk über. Der buttersaure Kalk wird durch Zersetzen mit kohlensaurem Natron in buttersaures Natron verwandelt, dieses stark eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Buttersäure scheidet sich hierbei als ölige Schicht über der wässerigen Flüssigkeit ab; man nimmt diese ab und reinigt sie durch Destillation. Die Entstehung der Buttersäure aus der Milchsäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 4CO_2 + 4H.$$

Die Buttersäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, von durchdringendem, der Essigsäure ähnlichem Geruch; bei Gegenwart von Ammoniak wird der Geruch widrig, schweissartig. Ihr specif. Gewicht ist 0,974 bei 15° C.; sie siedet bei 157° C. Sie

lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wird aber aus der Lösung durch Schwefelsäure oder Alkalisalze als ölartige Schicht abgeschieden.

Die Buttersäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung auf, und geht bei der Destillation damit grösstentheils unverändert über. Durch Chlorgas wird sie im Sonnenlicht zuerst in Bichlorbuttersäure, $C_8H_6Cl_2O_4$, und bei fortgesetzter Einwirkung in Tetrachlorbuttersäure, $C_8H_4Cl_4O_4$, verwandelt.

132. Die buttersauren Salze sind alle krystallisirbar, in trocknem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Alkalisalze und Erdalkalisalze verwandeln sich bei schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron, $(2CO \,.\, a\,C_8H_7O_3) = 2\,(CaO \,.\, CO_2) + C_{14}H_{14}O_2$.

Buttersaurer Baryt, $BaO \,.\, C_8H_7O_3$, krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Auf Wasser geworfen, schwimmen die Krystalle auf der Oberfläche und rotiren, bis sie gelöst sind.

Buttersaures Silberoxyd, $AgO \,.\, C_8H_7O_3$, fällt beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und buttersauren Salzen in weissen, glänzenden Schuppen nieder, die in kaltem Wasser sich schwierig lösen.

Buttersaure Salze und essigsaure Salze krystallisiren unter Umständen zu gleichen Aequivalenten vereinigt; in diesen Salzen hat man eine eigenthümliche Säure, Butteressigsäure, $C_6H_6O_4$, angenommen, welche jedoch schon durch Destillation in Essigsäure und Buttersäure zerlegt wird:

$$2\,(C_6H_6O_4) = C_4H_4O_4 + C_8H_8O_4.$$

Die butteressigsauren Salze, welche den propionsauren Salzen isomer sind, müssen daher wohl als Doppelsalze von zwei Säuren betrachtet werden.

133. Die wasserf. Buttersäure, $C_8H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$, wird leicht durch Einwirkung von Butyrylchlorid, $C_8H_7O_2Cl$, auf trocknes buttersaures Kali als farblose Flüssigkeit von 0,978 specif. Gewicht erhalten. Sie siedet bei 190° C. und riecht nicht wie Buttersäurehydrat, sondern mehr ätherartig. Sie schwimmt anfangs auf Wasser, löst sich aber allmälig auf.

Butyral: $HO \,.\, C_8H_7O$, oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}$.

134. Das Butyral oder der Aldehyd der Buttersäure wird

bei der Oxydation der Albuminkörper mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure als ein wasserhelles Oel erhalten, welches bei 70° C. siedet, stechend riecht und mit wässerigem Ammoniak eine weisse Krystallmasse von Butyralammoniak, $C_8H_8O_2 + NH_3 + 10HO$, bildet. Mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak versetzt, scheidet es beim gelinden Erwärmen metallisches Silber aus, welches die Wände des Gefässes spiegelnd überzieht.

Eine andere Modification des Butyrals wird neben Butyron bei der trocknen Destillation des buttersauren Baryts erhalten und durch Rectification als eine bei 50° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit erhalten. Sie vereinigt sich nicht mit Ammoniak, giebt aber mit Silbersalzen und Ammoniak versetzt einen Silberspiegel.

Butyrylchlorid: $C_8H_7O_2Cl$.

135. Man erhält diese Verbindung in entsprechender Weise wie das Acetylchlorid durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf trocknes buttersaures Natron als farblose, schwere bei 95° C. siedende Flüssigkeit. Sie raucht schwach an der Luft und zerfällt mit Wasser langsam in Buttersäure und Chlorwasserstoffsäure.

Butyron: $C_{14}H_{14}O_2$.

136. Das Butyron, dessen Darstellung wir im Vorhergehenden erwähnt haben, ist ein wasserhelles Oel von 0,83 specif. Gewicht, welches in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure in farblosen Blättern erstarrt und bei 144° C. siedet. Es löst sich in Wasser nur wenig auf.

Valeriansäure: $HO . C_{10}H_9O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$.

137. Die Valeriansäure, auch Baldriansäure genannt, kommt in der Baldrianwurzel sowie in mehreren anderen Pflanzen, im Oel des *Delphinus globiceps* vor, und entsteht ferner durch Oxydation des Fuselöls, der Albuminstoffe, sowie bei der Fäulniss fast aller Thierstoffe. Man findet sie daher (neben Buttersäure) in ansehnlicher Menge im faulen Käse. Ihre Entstehung aus dem Fuselöl wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$C_{10}H_{12}O_2 + 4O = C_{10}H_{10}O_4 + 2HO.$$

Aus den Baldrianwurzeln gewinnt man sie am besten, indem man diese zuerst mit kohlensaurem Natron auskocht und das gebildete Natronsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. In reichlicher Menge kann man die Baldriansäure durch Behandeln von Fuselöl mit einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure mittelst Destillation gewinnen. Das Destillat enthält theils freie Baldriansäure, theils baldriansaures Amyloxyd und Valeral; man digerirt es einige Zeit mit Kalilauge, trennt die Lösung von dem unlöslichen Antheil, und scheidet durch Schwefelsäure die Valeriansäure aus der alkalischen Lösung. Die Oelschicht, welche sich hierbei oben ansammelt, wird durch geschmolzenes Chlorcalcium von Wasser befreit und destillirt.

Das Baldriansäurehydrat ist ein dünnflüssiges, farbloses Oel von 0,938 bei 19° C. specif. Gewicht, welches bei 175° C. siedet. Es erstarrt noch nicht bei — 21° C. Die Säure riecht eigenthümlich, etwas nach faulem Käse. Mit Wasser zusammengebracht, verbindet sie sich damit zu einem zweiten Hydrat, $C_{10}H_{10}O_4 + 2HO$, welches unzersetzt destillirt. In 30 Thln. Wasser löst sie sich auf.

138. Die baldriansauren Salze fühlen sich fettig an, sind in trocknem Zustande geruchlos, zeigen aber in feuchtem Zustande den Geruch der Säure. Sie haben einen süsslichen Geschmack, sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren daher schwierig. Auf Wasser geworfen rotiren sie wie die buttersauren und propionsauren Salze.

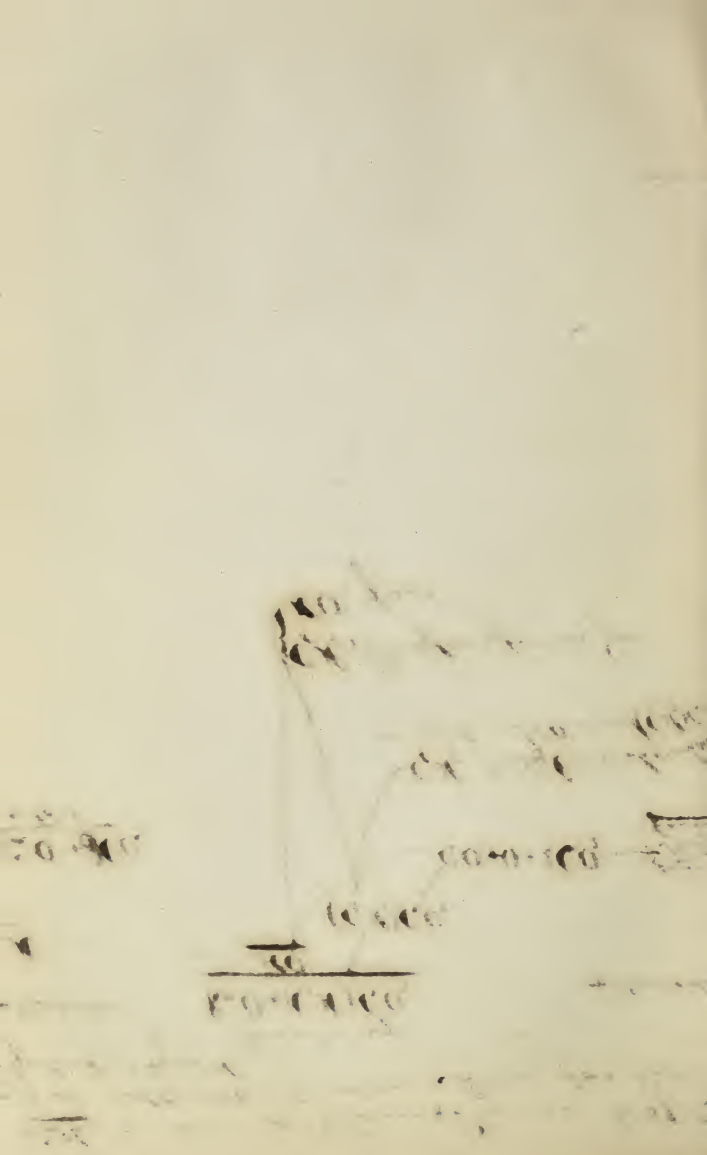
Die Alkalisalze liefern bei der trocknen Destillation einen Rückstand von kohlensaurem Alkali, während Valeron übergeht.

Baldriansaurer Baryt, $BaO.C_{10}H_9O_3 + 2HO$, krystallisirt in glänzenden leicht zerreiblichen Säulen und löst sich in 2 Thln. kaltem Wasser.

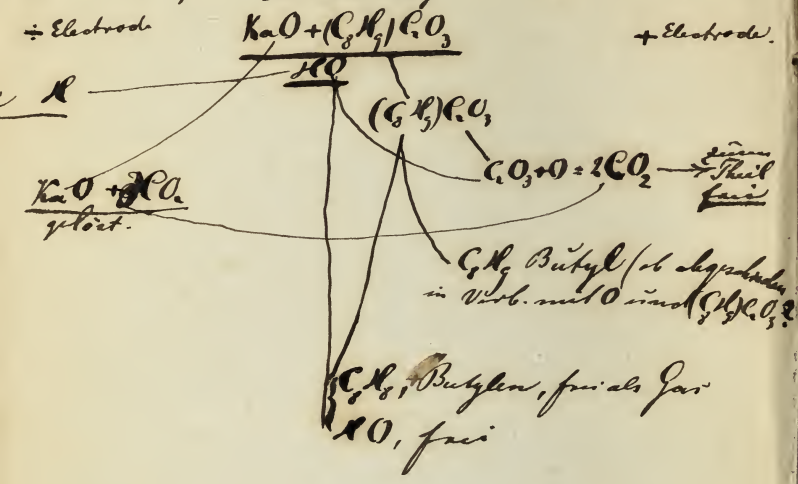
Baldriansaures Zinkoxyd, $ZnO.C_{10}H_9O_3$, krystallisirt in weissen perlglänzenden Schuppen. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol.

Baldriansaures Silberoxyd, $AgO.C_{10}H_9O_3$, fällt beim Vermischen von Silberlösung und baldriansaurem Alkali als ein käsiger Niederschlag, der beim Stehen in der Flüssigkeit nach einiger Zeit krystallinisch wird. Es ist in kochendem Wasser löslich, weniger im kalten.

139. Leitet man durch eine Auflösung von baldriansaurem Kali in Wasser einen kräftigen galvanischen Strom, so entwickelt sich Wasserstoff an dem negativen Pol, und an dem positiven Pol scheiden sich neben Kohlensäure und einem brennbaren Gas



Kolbe (in Ann. der Chem. & Pharm. Bd 69. S. 257) statt des schwerlöslichen Säure das Kalisalz elektrolysirt.



Oeltropfen ab, welche die Zusammensetzung C_8H_9 besitzen. Dieses Oel stellt das Radical des Buttersäure-Alkohols dar, und ist daher Butyl oder Tetryl (292.) genannt worden. Durch Oxydation kann es in Buttersäure übergeführt werden. Man erkennt hiernach genauer die Weise, in welcher eine Säure von höherem Aequivalent durch Oxydation in eine homologe Säure von niederem Aequivalent verwandelt wird. Zuerst wirkt der auf galvanischem Wege freiwerdende Sauerstoff in der Weise oxydirend, dass unter Freiwerden von 2 Aeq. Kohlensäure ein Kohlenwasserstoff entsteht, in welchem durch weiter einwirkenden Sauerstoff Wasserstoff abgeschieden wird, während Sauerstoff eintritt. Die Bildung des Butyls erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_9O_3 + HO + KO = C_8H_9 + KO.CO_2 + CO_2 + H.$$

Das brennbare Gas, welches gleichzeitig frei wird, Butylen (Tetrylen), C_8H_8, entsteht durch weitere Oxydation aus Butyl. Nach dem nämlichen Verfahren hat man aus Essigsäure $C_4H_4O_4$ Methyl C_2H_3, und aus Capronsäure $C_{12}H_{12}O_4$ Amyl $C_{10}H_{11}$ dargestellt.

Valeral: $HO.C_{10}H_9O$ oder $C_{10}H_9O_2\}_{H}$.

140. Der Aldehyd der Baldriansäure lässt sich aus dem Amyl-Alkohol in ähnlicher Weise wie der Aldehyd der Essigsäure aus Aethyl-Alkohol darstellen. Er wurde auch bei der Oxydation des Klebers mit Schwefelsäure und Braunstein, sowie durch Oxydation einiger Oele dargestellt.

In reichlicher Menge erhält man ihn durch Oxydation des Fuselöls (296.). Am zweckmässigsten wendet man als Oxydationsmittel Chromsäure, oder vielmehr ein Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure an. Man bringt eine concentrirte Lösung von chromsaurem Kali in eine Retorte und setzt allmälig ein Gemenge von Amyl-Alkohol (gereinigtem Fuselöl) und Schwefelsäure zu. Es destillirt hierbei ein Gemenge von Valeral mit Valeriansäure und Amyl-Valerianäther nebst unzersetztem Fuselöl und Wasser über. Durch Waschen mit verdünntem Kali entfernt man die Valeriansäure und schüttelt das auf der Lösung schwimmende Oel mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron. Das Valeral vereinigt sich damit zu einer in silberglänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung, $C_{10}H_{10}O_2.NaO.2SO_2 + 2HO$, welche man durch Auspressen von den übrigen Stoffen befreit. Die Krystalle werden mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron ge-

mischt, und bei dem Erhitzen destillirt das Valeral über. Es geht in Form öliger Tropfen über, die auf Wasser schwimmen; sein specif. Gewicht ist 0,805 bei 17° C.; es kocht bei 101° C., riecht erstickend. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung, Valeral-Ammoniak, $C_{10}H_{10}O_2 + NH_3$. Mit den zweifach-schwefeligsauren Alkalien bildet es in Wasser lösliche, in gesättigten Salzlösungen unlösliche krystallinische Verbindungen. Es geht durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft leicht in Valeriansäure über.

Oenanthylsäure: $HO.C_{14}H_{13}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

141. Diese Säure entsteht besonders bei der Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure oder Chromsäure, und bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 212° C. siedet. Durch den galvanischen Strom wird sie in alkalischer Lösung in ähnlicher Weise wie die Baldriansäure zersetzt, und unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff in Caproyl, $C_{12}H_{13}$ (307.), übergeführt. Der Aldehyd der Oenanthylsäure, $C_{14}H_{14}O_2$, Oenanthal genannt, bildet sich bei der trocknen Destillation des Ricinusöl. Es ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist; specif. Gewicht 0,827; es siedet zwischen 155 und 158° C. An der Luft oxydirt es sich leicht; schmelzendes Kalihydrat oder Salpetersäure verwandeln es in Oenanthylsäure. Mit den zweifach-schwefeligsauren Alkalien bildet es krystallinische Verbindungen wie die übrigen Aldehyde.

Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure.

142. Diese drei Säuren kommen neben Buttersäure in der Butter und anderen Fetten, z. B. im Cocosnussöl, vor. Die Capronsäure, $HO.C_{12}H_{11}O_3$, lässt sich am reinsten durch Behandlung von Cyanamyl mit kochender Kalilauge darstellen, wobei dieses unter Wasseraufnahme in Capronsäure und Ammoniak zerfällt:

$$C_{12}H_{11}N + 4HO = C_{12}H_{12}O_4 + NH_3.$$

Um diese drei Säuren gemeinschaftlich darzustellen, verseift man Cocosnussöl durch Kochen mit Kali, scheidet die gebildeten fetten Säuren durch Schwefelsäure ab, und destillirt die flüchtigen Säuren ab, welche mit dem Wasserdampf übergehen. Neutralisirt man das Destillat mit Baryt, so scheidet sich der schwerlösliche caprinsaure Baryt ab, und beim Abdampfen der Lösung krystallisirt zuerst caprylsaurer, später capronsaurer Baryt. Alle drei Barytsalze müssen zu ihrer Reinigung mehrmals umkrystallisirt werden. Aus diesen Barytsalzen scheidet man durch Salzsäure die betreffenden Säuren ab.

Die Capronsäure, $HO.C_{12}H_{11}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ölartige Flüssigkeit, welche selbst bei — 10° C. nicht fest wird. Sie siedet bei 200° C., ihr specif. Gewicht beträgt 0,931. Man hat auch das Capronsäure-Anhydrid, $2(C_{12}H_{11}O_3)$, dargestellt.

Die Caprylsäure, $HO.C_{16}H_{15}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ist über 15° C. eine farblose ölartige Flüssigkeit; in niederen Temperaturen krystallisirt sie, theils in Nadeln, theils in cholesterinartigen Blättern. Sie siedet bei 236° C. und ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Das Barytsalz der Säure bedarf über 100 Thle. kaltes Wasser und 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Die wasserfreie Caprylsäure, $2(C_{15}H_{13}O_3)$, hat man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf caprylsauren Baryt erhalten. Man zieht sie mit Aether aus und erhält sie beim Verdunsten der Lösung als eine fettige, leichte Flüssigkeit, von unangenehmem Geruch.

Das Keton der Caprylsäure (Caprylon), $C_{30}H_{30}O_2$, wird durch trockne Destillation von caprylsaurem Baryt in farblosen, glänzenden Krystallblättern erhalten. Es schmilzt bei 40° C. und siedet bei 178° C.

Die Caprinsäure, $HO.C_{20}H_{19}O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine weisse, bei 27° C. schmelzende, krystallinische Masse.

Sie entsteht leicht bei der Oxydation des Rautenöls mit verdünnter Salpetersäure.

Der caprinsaure Baryt, $BaO.C_{20}H_{19}O_3$, wird durch Fällen der Lösung der Caprinsäure in Ammoniak mit Chlorcalcium als

Niederschlag erhalten, der selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich ist, und beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirt.

Von den anderen Verbindungen des Radicals der Caprinsäure ist hauptsächlich der Aldehyd $C_{20} H_{20} O_2$ zu erwähnen, welcher im Rautenöl (*Ruta graveolens*) sich findet. Er wird durch Destillation der Pflanze mit Wasser als ein Oel von 0,837 specif. Gewicht erhalten, das sehr widrig riecht. Es krystallisirt beim Erkalten auf – 2⁰ in glänzenden Blättchen und siedet bei 228⁰ C. Es zeigt die allgemeinen Eigenschaften der Aldehyde, vereinigt sich namentlich mit Ammoniak und den zweifach-schwefeligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen.

Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Caprinsäure verwandelt; bei Anwendung concentrirter Salpetersäure findet eine heftige Einwirkung statt, wobei hauptsächlich Pelargonsäure entsteht, neben wechselnden Mengen von Caprylsäure und Capronsäure.

Pelargonsäure: $HO . C_{18} H_{17} O_3$, oder $\left.\begin{matrix} C_{18} H_{17} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

143. Dieses in der Reihe der fetten Säuren, zwischen der Caprinsäure und Caprylsäure stehende Glied kommt in *Pelargonium roseum* vor, und bildet sich auch durch Oxydation des Rautenöls mittelst Salpetersäure.

Sie ist eine ölartige Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch wird. Sie ist in Wasser nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Sie siedet bei 260⁰ C.

Einige Chemiker halten die in dem Wein vorkommende flüchtige Säure, deren Aether den allen Weinen gemeinsamen Weingeruch besitzt und die daher Oenanthsäure genannt wurde, für identisch mit der Pelargonsäure.

Man kennt noch das Pelargonchlorid und die wasserfreie Pelargonsäure.

Feste fette Säuren.

144. Die folgenden Glieder der Reihe $C_{2n} H_{2n} O_4$ sind bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei 30⁰ C. sämmtlich feste Körper, welche alle unter 100⁰ C. zu ölartigen Flüssigkeiten schmelzen. Bei weiterem Erhitzen verflüchtigen sie sich unzersetzt, aber ihr

Siedepunkt liegt schon so hoch, dass man gut thut, sie in dem Fig. 13 dargestellten Apparate im luftleeren Raume zu destilliren. In Wasser sind sie unlöslich, und sie verflüchtigen sich beim Kochen des Wassers nicht oder sehr wenig mit den Wasserdämpfen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, und krystallisiren beim Erkalten der gesättigten Lösung. Sie röthen Lackmuspapier schwach und treiben beim Erwärmen die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Die meisten Salze dieser Säuren sind in Wasser unlöslich, und nur die Alkalisalze, welche einen Hauptbestandtheil der Seifen ausmachen, sind in Wasser löslich. Diese Säuren sind fast ausschliesslich Bestandtheile der Fette, worin sie neben Oelsäure mit Glycerin in gepaarter Verbindung enthalten sind.

Keine dieser Säuren kommt für sich allein in den Fetten vor, sondern sie sind stets gemengt mit mehreren, meistens den nächsten Gliedern der Reihe. Am häufigsten kommen diejenigen Glieder vor, deren Aequivalentzahl ein Multiplum von 4 ist, und es hat selbst den Anschein, als ob die übrigen Glieder dieser Reihe nicht in den Fetten vorkämen. Die Säuren sind einander in ihrem Verhalten so ähnlich, dass sie oft nur durch die Elementar-Analyse unterschieden werden können. Eins der wichtigsten Kennzeichen zu ihrer Unterscheidung ist der Schmelzpunkt, der indessen in einem Gemenge der Säuren oft niedriger liegt, als der Schmelzpunkt der leicht schmelzbarsten Säure des Gemisches.

Da diese Säuren gemeinschaftlich in den Fetten vorkommen und wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften schwierig von einander zu trennen sind, so kann man leicht Gemenge zweier Säuren für eine einzige Säure halten. Die Trennung der Säuren von einander gelingt meistens in folgender Weise.

Man verseift die Fette mit Kali, löst die Seife in Wasser auf und scheidet durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die fetten Säuren ab. Die gefällten Säuren werden aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei krystallisiren die Säuren von dem grössten Gehalt an Kohlenstoff zuerst aus, weil sie weniger leicht löslich sind; durch Einengen der Lösung werden auch die leichter löslichen Säuren erhalten. Die abgeschiedenen Krystalle werden endlich wiederholt aus Alkohol krystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen. Die angegebene Trennungsweise ist die einfachste, aber sie führt nicht immer zum Ziel, wenn zwei oder mehrere sehr nahestehende Glieder in nahezu gleicher Menge vorhanden sind. Ist dagegen eine Säure in überwiegen-

der Menge vorhanden, so kann sie durch Krystallisation von den in geringer Quantität beigemengten Säuren getrennt werden.

Eine andere Methode, welche sicherer zum Ziel führt, ist die der partiellen Fällung. Die fetten Säuren werden in Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und allmälig mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia versetzt. Hierbei scheidet sich zuerst die fette Säure von dem höchsten Aequivalent in Verbindung mit Magnesia ab; man filtrirt von dem Niederschlag ab und fügt der Lösung von Neuem essigsaure Magnesia zu, wodurch abermals ein Niederschlag entsteht, welcher wieder die kohlenstoffreichste Säure der Lösung enthält. In dieser Weise fährt man fort und erhält eine Anzahl von Niederschlägen, die man für sich mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Die abgeschiedenen fetten Säuren werden durch Krystallisation weiter gereinigt.

Auf diese Weise hat man jetzt folgende Säuren in den Fetten gefunden:

Laurostearinsäure: $HO.C_{24}H_{23}O_3$, oder $C_{24}H_{23}\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

145. Man hat diese Säure zuerst aus dem Fette verschiedener Lorbeerarten dargestellt, worin sie in vorwaltender Menge vorkommt; später hat man sie in vielen anderen Fetten, z. B. dem Cocosnussöl, dem der Pichuribohne gefunden. Die Säure bildet spiessige Krystalle, die bei 43 bis 44° C. schmelzen; specif. Gewicht 0,883.

Myristinsäure: $HO.C_{28}H_{27}O_3$, oder $C_{28}H_{27}\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

146. Diese Säure bildet einen Hauptbestandtheil der Muskatbutter (Fett der *Myristica moschata*); sie kommt aber auch im Wallrath und wahrscheinlich im Cocosnussöl, Rindstalg und anderen Fetten in geringer Menge vor. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in seideglänzenden Nadeln, die bei 54° C. schmelzen.

Margarinsäure (Palmitinsäure):
$HO.C_{32}H_{31}O_3$, oder $C_{32}H_{31}\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

147. Diese Säure, welche in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreichs einen Hauptbestandtheil bildet, hat man früher, in nicht ganz reinem Zustande dargestellt,

als Margarinsäure und Palmitinsäure unterschieden und in der ersten 34 Aeq. Kohlenstoff, in der anderen 32 C angenommen. Genauere Versuche haben jedoch gezeigt, dass beide Säuren identisch sind. Man kann zu ihrer Darstellung die Talgarten des Thier- und Pflanzenreichs oder Wallrath, Palmöl oder Olivenöl anwenden, aus welch' letzterem sie besonders leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Man verseift Palmöl, oder die aus Olivenöl in der Kälte sich abscheidende feste Masse, durch Kochen mit Kalilauge, löst das gebildete margarinsaure Kali und ölsaure Kali in Wasser auf, und fällt durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd ein Gemenge von margarinsaurem und ölsaurem Bleioxyd, welches letztere man durch Behandlung mit Aether auszieht. Das zurückbleibende margarinsaure Bleioxyd zersetzt man mit einer weingeistigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure, wobei die Margarinsäure sich im Alkohol löst und durch Wasser daraus gefällt werden kann. Man krystallisirt sie wiederholt aus Alkohol um, wodurch andere beigemengte fette Säuren entfernt werden.

Sie entsteht auch beim Erhitzen von Cetyl-Alkohol mit Kalikalk, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, sowie bei der Zersetzung der Oelsäure mit Kalihydrat (150.).

Die reine Margarinsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, und schmilzt bei 62° C. Bei dem Erkalten erstarrt sie wieder zu einer auf dem Bruche grossblätterigen, krystallinischen Masse. Sie löst sich in warmem Alkohol und in Aether leicht auf, nicht in Wasser.

Von den margarinsauren Salzen sind nur die der Alkalien in reinem Wasser löslich; sie sind aber unlöslich in Kochsalzlösung oder in Kalilauge. Die wässerige Lösung schäumt und scheidet beim Verdünnen mit mehr Wasser zweifach-margarinsaures Alkali aus, während 1 Aeq. Alkali frei wird und in dem Wasser gelöst bleibt.

Die Alkalisalze lösen sich auch in Alkohol auf und krystallisiren daraus; sie sind unlöslich in Aether. Die Salze der übrigen Metalloxyde sind in Wasser unlöslich.

Man hat von den hier zu erwähnenden Verbindungen auch das Keton und den Aldehyd der Margarinsäure dargestellt.

Stearinsäure: $HO \,.\, C_{36}H_{35}O_3$, oder $C_{36}H_{35}\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

148. Die Stearinsäure, auch Talgsäure genannt, kommt häufig mit der Margarinsäure zusammen in den Talgarten vor. Zu

ihrer Darstellung wendet man gewöhnlich Hammeltalgseife an, löst sie in 6 Thln. warmem Wasser, und versetzt diese Lösung mit 40 bis 50 Thln. kaltem Wasser, wodurch sich zweifach-margarinsaures und stearinsaures Kali in perlmutterglänzenden Schuppen abscheiden. Der Absatz wird in siedendem Weingeist gelöst, woraus das zweifach-talgsaure Kali, welches schwerer löslich ist, zuerst auskrystallisirt. Es wird hierauf durch eine Säure zersetzt. Man kann auch durch partielle Fällung, wie früher näher angegeben, die Stearinsäure von den anderen fetten Säuren trennen. Auch durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol kann man Margarinsäure von Stearinsäure trennen, wenn letztere in vorwiegender Menge vorhanden ist.

Die Talgsäure krystallisirt aus Alkohol in fast silberglänzenden Blättchen, welche bei 69° C. (genauer 69,2) schmelzen. Mit Ausnahme dieses hohen Schmelzpunktes und der geringeren Löslichkeit in verdünntem Weingeist, unterscheidet sich diese Säure nur wenig von der Margarinsäure. Ein Gemenge von Margarinsäure und Talgsäure besitzt stets einen niedrigeren Schmelzpunkt als reine Talgsäure; der Schmelzpunkt kann aber selbst unter den der Margarinsäure fallen; den niedrigsten Schmelzpunkt zeigt ein Gemenge von 2 Thln. Margarinsäure und 1 Thl. Talgsäure; dieses schmilzt bei 55° C. Es findet also hierbei eine ähnliche Erscheinung statt wie bei den Metalllegirungen.

Die gewöhnlichen Stearinkerzen sind ein Gemenge dieser beiden Säuren. Zu ihrer Darstellung verseift man harte Talgsorten mit Kalkhydrat und wenig Wasser, zersetzt die unlösliche Kalkseife mit Schwefelsäure, und presst die ausgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure, anfangs in der Kälte, zuletzt bei 30 bis 40° C. stark aus, wodurch die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oelsäure von den festen Säuren getrennt wird. Das beim Auspressen hinterbleibende Gemenge von Margarinsäure und Stearinsäure wird, mit etwas Wachs versetzt, in die Formen der Kerzen gegossen.

Die stearinsauren Salze gleichen den margarinsauren.

Man hat aus dem Bassiaöl eine fette Säure von der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ dargestellt, und Bassinsäure genannt; sie sowie die aus Cockelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

148 b. Von den kohlenstoffreichen fetten Säuren erwähnen wir nur die Arachinsäure (Butinsäure), $HO . C_{40} H_{39} O_3$, die man in dem Fett der Erdnuss (*Arachis hypogaea*), sowie in der Kuhbutter gefunden. Sie schmilzt bei 75° C. Die Behensäure, $HO . C_{44} H_{43} O_3$, ist aus dem Behenöl dargestellt worden. Die Melissinsäure, $HO . C_{60} H_{59} O_3$, hat man aus dem Melissyl-Alkohol durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

Cerotinsäure: $HO . C_{54} H_{53} O_3$, oder $C_{54} H_{53} O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$.

149. Diese Säure kommt im freien Zustande im Bienenwachs vor, und ist ferner ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Man gewinnt sie aus dem Bienenwachs durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Weingeist, wobei sie sich beim Erkalten aus der Lösung abscheidet. Der Absatz wird in kochendem Alkohol gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt; es bildet sich unlösliches cerotinsaures Bleioxyd, welches man durch Behandlung mit Alkohol und Aether von beigemengten Stoffen reinigt und zuletzt mit starker Essigsäure zersetzt. Aus dem Cerotin, welches der Alkohol der Cerotinsäure ist, erhält man Cerotinsäure durch Erhitzen mit Kalikalk unter Entwickelung von Wasserstoff:

$$C_{54} H_{56} O_2 + HO . KO = C_{54} H_{53} O_3 + KO + 4H.$$

Die Cerotinsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern; sie schmilzt bei 79° C. und erstarrt krystallinisch.

Reihe der Oelsäuren: $C_{2n} H_{2n-2} O_4$.

150. Unter diesem Namen begreifen wir eine Reihe von Säuren, welche im Hydratzustande 2 Aeq. Wasserstoff weniger als Kohlenstoff enthalten. Als Typus dieser Reihe lässt sich die Oelsäure ansehen, welche in den meisten Fetten und fetten Oelen (den nicht trocknenden) einen Hauptbestandtheil bildet. Viele andere Säuren dieser Reihe hat man in den Fetten gefunden, andere aber kommen nicht darin vor. Als gemeinsamer Charakter dieser Säuren lässt sich ihre Spaltung beim Schmelzen mit Kalihydrat anführen. Unter Entwickelung von Wasserstoff zerfallen sie hierbei in Essigsäure und eine fette Säure der Reihe $C_{2n} H_{2n} O_4$. Für die Oelsäure, $C_{36} H_{34} O_4$, welche neben Es-

sigsäure hierbei Margarinsäure liefert, hat man die Zersetzungsgleichung:

$$C_{36}H_{34}O_4 + 4HO = C_4H_4O_4 + C_{32}H_{32}O_4 + 2H.$$

Die Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur theils fest, theils flüssig; bei wenig erhöhter Temperatur schmelzen sie sämmtlich. In ihren Verbindungsverhältnissen gleichen sie den fetten Säuren.

In Betreff ihrer Constitution lässt sich annehmen, dass ihre Radicale durch Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch C_4H_3 aus den Radicalen der fetten Säuren abzuleiten sind.

Oelsäure: $HO \cdot C_{36}H_{33}O_3 = C_{32}H_{30}(C_4H_3)O_3 + HO$.

Man kennt folgende Glieder der Reihe:

Acronsäure (Acrylsäure) . . .	$C_6H_4O_4$,
Angelikasäure	$C_{10}H_8O_4$,
Damalursäure *)	$C_{12}H_{10}O_4$,
Hypogäasäure	$C_{32}H_{30}O_4$,
Oelsäure (Oleïnsäure) . . .	$C_{36}H_{34}O_4$,
Döglingsäure	$C_{38}H_{36}O_4$,
Erucasäure	$C_{44}H_{42}O_4$.

Hieran reiht sich die Ricinölsäure, $C_{36}H_{34}O_6$, welche indessen durch ihren höheren Sauerstoffgehalt abweicht.

Nur die vier letzten Glieder der Reihe hat man in den Fetten gefunden; die übrigen besitzen eigenthümliche Bildungsweisen.

Acronsäure (Acrylsäure): $HO \cdot C_6H_3O_3$, oder $C_6H_3O_2\}_H$.

151. Die Acronsäure entsteht durch Oxydation aus dem Acrol, $C_6H_4O_2$, welches somit als der Aldehyd der Acronsäure angesehen werden muss.

Bei der trocknen Destillation der fetten Oele (Glyceride) gehen die fetten Säuren, welche darin in gepaarter Verbindung enthalten sind, grösstentheils unverändert über, die Oelsäure liefert Brenzölsäure und andere Producte, während der Theil der Verbindung, welcher bei dem Verseifen der Fette Glycerin liefert, als Acrol überdestillirt. Leichter gewinnt man das Acrol durch Erhitzen von getrocknetem Glycerin, dem man am besten glasige Phosphorsäure oder zweifach-schwefelsaures Kali zusetzt. In letzterem Falle sammelt man das Destillat in einer wohl ab-

*) Sehr wenig bekannte flüchtige Säure, die man aus Kuhharn erhalten hat.

gekühlten Vorlage, sättigt die beigemengten Säuren mit Bleioxyd und destillirt im Wasserbade das Acrol ab.

Das Acrol (Acroleïn) ist eine dünne farblose Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, der Nase und Augen heftig angreift. Es siedet bei 52° C. Es ist leichter als Wasser, so dass es auf demselben wie eine Oelschicht schwimmt; von 40 Thln. Wasser wird indessen 1 Thl. Acrol gelöst. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in jedem Verhältniss mischen. Die Bildung des Acrols aus dem Glycerin geschieht nach der Gleichung:

$$C_6 H_8 O_6 = C_6 H_4 O_2 + 4 HO.$$

Das Acrol zieht aus der Luft Sauerstoff an und nimmt schnell eine saure Reaction an. Durch Oxydationsmittel wird es eben so rasch in dieselbe Säure (Acronsäure) verwandelt. Am leichtesten gewinnt man die Acronsäure durch Behandlung von Acrol mit Silberoxyd, wobei das Silber als ein spiegelnder Ueberzug auf der Wand des Gefässes sich abscheidet, während die gebildete Acronsäure, mit einem anderen Theil des Silberoxyds vereinigt, in Krystallen anschiesst:

$$C_6 H_4 O_2 + 3 AgO = AgO \,.\, C_6 H_3 O_3 + HO + 2 Ag.$$

Man löst die Krystalle in kochendem Wasser auf, und erhält bei dem Erkalten der Lösung acronsaures Silberoxyd, $AgO \,.\, C_6 H_3 O_3$, in feinen seideglänzenden Nadeln. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhält man daraus die Acronsäure als eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehm saurem Geruch und Geschmack, die wenig über 100° C. siedet. Mit den Basen bildet sie neutrale lösliche Salze, die den Salzen der Essigsäure sehr ähnlich sind. Das Silbersalz der Acronsäure schwärzt sich indessen bei 100° C., das der Essigsäure nicht. Durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chromsäure liefert die Acronsäure Essigsäure und Ameisensäure:

$$C_6 H_4 O_4 + 2 HO + 2 O = C_4 H_4 O_4 + C_2 H_2 O_4.$$

Angelikasäure: $HO \,.\, C_{10} H_7 O_3$, oder $\left.\begin{matrix} C_{10} H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

152. Die Angelikasäure kommt in der Angelikawurzel (*Angelica Archangelica*), sowie in anderen Umbelliferen (z. B. der Sumbulwurzel) fertig gebildet vor. Sie entsteht ferner beim Behandeln des sauerstoffhaltigen Bestandtheils des Römisch-Camillenöls (*Anthemis nobilis*) mit Kalihydrat:

$$C_{10} H_8 O_2 + KO \,.\, HO = KO \,.\, C_{10} H_7 O_3 + 2 H,$$

sowie bei der Zersetzung des Peucedanins mit Kalihydrat, wobei gleichzeitig Oreoselon sich bildet.

Man gewinnt die Säure aus der Angelikawurzel durch Auskochen mit Kalkmilch, Eindampfen der Lösung und Destillation mit verdünnter Schwefelsäure. Die Angelikasäure geht hierbei neben Valeriansäure mit den Wasserdämpfen über, und scheidet sich bei längerem Stehen in Krystallen ab, die man durch wiederholte Krystallisationen aus kochendem Wasser reinigt.

Die Säure krystallisirt in wasserhellen Säulen, schmilzt bei 45° C. und siedet bei 190° C. ohne Zersetzung. Sie besitzt einen gewürzhaften Geruch und brennenden Geschmack. In kochendem Wasser, Weingeist und Aether ist sie leicht löslich, wenig in kaltem Wasser. Sie verflüchtigt sich beim Kochen mit den Wasserdämpfen.

Die Salze der Angelikasäure sind meistens in Wasser löslich; sie verlieren beim Kochen einen Theil der Säure.

153. Die wasserfreie Angelikasäure,

$$2(C_{10}H_7O_3) = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\C_{10}H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2,$$

entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trocknes angelikasaures Kali, und stellt ein farbloses Oel ohne saure Reaction dar. Sie destillirt bei 280° C., zersetzt sich aber dabei zum Theil. Durch Wasser wird sie nur sehr langsam in Angelikasäurehydrat verwandelt.

Man kennt auch eine Verbindung von wasserfreier Angelikasäure und Essigsäure, $C_{10}H_7O_3 + C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, die man durch Behandlung von trocknem angelikasaurem Natron mit Acetylchlorid als eine ölartige, schwere Flüssigkeit erhält.

Die Angelikasäure zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Propionsäure und Essigsäure: $C_{10}H_8O_4 + 2(KO.HO) = KO.C_6H_5O_3 + KO.C_4H_3O_3 + 2H$.

Hypogäasäure: $HO.C_{32}H_{29}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{32}H_{29}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

154. Diese auch Physetölsäure genannte Säure erhält man aus dem Erdnussöl (*Arachis Hypogaea*) nach demselben Verfahren, wie die Oelsäure aus dem Mandelöl. Man hat sie auch aus dem Fett des Kopfes des Pottwalls (*Physeter macrocephalus*) dargestellt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 34 bis 35° C. und löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. An der Luft oxydirt sie sich, färbt sich gelb-

lich und nimmt einen ranzigen Geruch an. Sie gleicht in ihren chemischen Eigenschaften der Oelsäure.

$$\text{Oelsäure: HO . } C_{36}H_{33}O_3 = C_{36}H_{33}O_2\Big\} O_2.$$
$$H\Big\}$$

155. Die Oelsäure, auch Oleïnsäure genannt, kommt in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreichs an Glycerin gebunden vor. Durch Kochen dieser Oele, wozu Mandelöl besonders geeignet ist, mit verdünnter Kalilauge erhält man daraus ein Gemenge der Kalisalze von Oelsäure und der fetten Säuren, welches man, in Wasser gelöst, durch Bleizucker-Lösung fällt. Die sich abscheidenden Bleisalze werden getrocknet und mit Aether behandelt, worin das ölsaure Bleioxyd allein löslich ist. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das ölsaure Bleioxyd zurück und liefert, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, freie Oelsäure. Diese Säure ist nicht vollkommen rein, weil die Oelsäure während der Behandlung Sauerstoff aus der Luft aufgenommen hat. Um sie rein zu erhalten, löst man sie in Ammoniak, fällt durch Chlorbarium ölsauren Baryt aus, und behandelt denselben mit kochendem Alkohol, worin er sich löst und bei dem Erkalten wieder auskrystallisirt. Der ölsaure Baryt wird durch Weinsäure zersetzt.

Die reine Oelsäure krystallisirt bei — 4° C. in Blättchen, ähnlich der Talgsäure, ist aber bei + 14° C. eine wasserhelle Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack, welche Lackmus nicht röthet. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern sie zerfällt beim Erhitzen in verschiedene Producte.

Beim Stehen an der Luft zieht die Oelsäure rasch Sauerstoff an, und verwandelt sich in eine gelbe, ölartige Säure, von stark saurer Reaction.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten der Oelsäure gegen salpeterige Säure. Leitet man durch Oelsäure salpeterige Säure, so erstarrt sie vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche eine in farblosen Blättern krystallisirende neue Säure, Elaïdinsäure, HO . $C_{36}H_{33}O_3$, darstellt, die der Oelsäure isomer ist. Die Elaïdinsäure schmilzt erst bei 45° C., und lässt sich unzersetzt destilliren. Sie erleidet an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Es ist dies ein merkwürdiges Beispiel von Isomerie. Die Wirkung der salpeterigen Säure hierbei ist noch nicht vollständig erklärt.

Die ölsauren Salze gleichen den Salzen der fetten Säuren

wie bei diesen sind die Alkalisalze entweder einfach- oder zweifach-sauer.

Die Oelsäure zersetzt sich, wie erwähnt, bei dem Erhitzen und liefert dabei gasförmige, sowie flüssige Producte, von welchen hauptsächlich die Fettsäure oder Brenzölsäure, $2\,HO\,.\,C_{20}H_{16}O_6$ (202.), genauer bekannt ist. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert sie eine Menge von Säuren, welche zum Theil nicht flüchtig sind und in der Retorte, in der man die Behandlung mit Salpetersäure vornimmt, zurückbleiben, zum Theil mit den Wasserdämpfen übergehen. Diese flüchtigen Säuren bestehen aus sämmtlichen fetten Säuren von der Ameisensäure an bis zur Caprinsäure. Die nicht flüchtigen Säuren gehören der homologen Reihe $2\,HO\,.\,C_{2n}H_{2n-4}O_6$ an (193.).

Die Oelsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Margarinsäure und Essigsäure:

$$C_{36}H_{34}O_4 + 2\,(KO\,.\,HO) = KO\,.\,C_{32}H_{31}O_3 + KO\,.\,C_4H_3O_3 + 2\,H.$$

Die an der Luft trocknenden Oele, wie Leinöl, Mohnöl, Nussöl u. s. w., enthalten eine (oder mehrere) andere Oelsäure, welche bis jetzt noch nicht genauer bekannt ist. Sie verändert sich an der Luft noch leichter als die Oelsäure und unterscheidet sich von letzterer unter Anderem dadurch, dass sie mit salpeteriger Säure keine Elaïdinsäure liefert, und überhaupt nicht fest wird.

Döglingsäure: $HO\,.\,C_{38}H_{35}O_3$.

156. Diese, der Oelsäure sehr nahe stehende Säure findet sich in dem Döglingthran von den Färöern und wird daraus, wie die Oelsäure aus Mandelöl, gewonnen. Sie schmilzt bei 16°.

Erucasäure: $HO\,.\,C_{44}H_{41}O_3$.

157. Diese Säure findet sich in dem fetten Oel des schwarzen und des weissen Senfsamens. Sie krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche bei 34° schmelzen.

Ricinölsäure: $HO\,.\,C_{36}H_{33}O_5$.

158. In dem Ricinusöl findet sich neben eigenthümlichen fetten Säuren, eine eigene Oelsäure, welche wie die gewöhnliche Oelsäure dargestellt eine ölartige Flüssigkeit bildet, die bei 0° erstarrt. Die Säure nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf, und liefert bei der trocknen Destillation keine Brenzölsäure, sondern Oenanthylsäure und Oenanthal. Durch salpeterige Säure

wird sie, ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung, in Ricinelaïdinsäure (Palminsäure) verwandelt.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert die Säure Caprylalkohol, $C_{16}H_{18}O_2$, und Fettsäure (Brenzölsäure) nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{34}O_6 + 4\,HO = C_{20}H_{18}O_8 + C_{16}H_{18}O_2 + 2\,H.$$

Seifen und Pflaster.

159. Die Gemenge von ölsauren, margarinsauren und talgsauren Salzen (besonders Alkali- und Bleioxydsalze), welche man durch Behandlung der Fette mit Basen erhält, sind für die Gewerbe sehr wichtig.

Die gewöhnlichen Seifen sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze dieser Säuren. Die harten Seifen enthalten Natron, die weichen Seifen oder Schmierseifen Kali; sie sind ferner um so härter, je mehr Margarinsäure oder Stearinsäure, und um so weicher, je mehr Oelsäure sie enthalten. Zu ihrer Bereitung werden die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gekocht, wodurch das Fett eine Zersetzung in fette Säuren und Glycerin erleidet, welche beide in dem Wasser sich lösen. Die Lösung wird (im Falle Kali angewendet wurde) entweder eingedampft, und der Rückstand als Schmierseife in den Handel gebracht, oder mit Kochsalz versetzt, wodurch die in Salzlösungen unlösliche Seife sich abscheidet. Hatte man Kali zum Verseifen gebraucht, so setzen sich die Kalisalze mit dem Chlornatrium in Natronseifen und Chlorkalium um.

Die Natronseifen, welche man durch Aussalzen aus der Flüssigkeit abgeschieden hat, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben dem fettsauren und ölsauren Natron nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kaliseife oder Schmierseife enthält dagegen ausser fettsaurem Alkali das von dem Fett herrührende Glycerin, sowie überschüssiges Alkali beigemengt. Die Wirkung der Seife bei dem Waschen beruht auf der Zersetzung der fettsauren Salze mit Wasser, indem das freiwerdende Kali auf viele Stoffe lösend einwirkt, sowie andererseits das saure fettsaure Salz Fett aufzunehmen im Stande ist. Da die fettsauren Salze durch alle Erdalkalisalze gefällt werden, so lässt sich hartes Wasser (kalk- oder magnesiahaltiges Wasser) zum Waschen nicht benutzen.

Die in der Heilkunde häufig angewendeten Pflaster, sind

Gemenge der Bleioxydsalze derselben Säuren, welche in den Seifen enthalten sind. Sie werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser bereitet, wobei die Fette ebenfalls in fette Säuren, Oelsäure und Glycerin zerfallen; die ersten vereinigen sich mit dem Bleioxyd zu einer unlöslichen Verbindung (dem Pflaster), welches stets etwas unzersetztes Fett einhüllt, und daher in der Wärme weich und knetbar ist; das Glycerin bleibt in dem Wasser gelöst.

Benzoësäure-Reihe: $C_{2n}H_{2n-8}O_4$.

160. Als Typus der Säuren von der allgemeinen Formel: $C_{2n}H_{2n-8}O_4$ wählt man die Benzoësäure; man kennt bis jetzt nur wenige Glieder der Reihe:

Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$,
Toluylsäure	$C_{16}H_8O_4$,
Cuminsäure	$C_{20}H_{12}O_4$.

Die theoretische Constitution der Benzoësäure und die der übrigen Verbindungen des Radicals der Benzoësäure haben wir schon (68.) angeführt.

In Betreff der Nomenclatur der Verbindungen ist zu erwähnen, dass wir darin ein sauerstoffhaltiges Radical Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, angenommen haben.

Benzoësäure: $HO \cdot C_{14}H_5O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

161. Die Benzoësäure kommt im Benzoëharz und anderen Harzen und Balsamen fertig gebildet vor. Sie entsteht aus dem Bittermandelöl durch Oxydation, aus der Hippursäure beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, durch Oxydation der Zimmtsäure, sowie der Albuminstoffe.

Man stellt die Benzoësäure gewöhnlich aus dem Benzoëharz dar, entweder auf nassem oder auf trocknem Wege. Man mischt feingepulvertes Benzoëharz mit gleichviel Kalkhydrat und kocht mit Wasser, so lange sich noch benzoësaurer Kalk auflöst. Die Auflösung wird mit etwas Chlorkalklösung vermischt, welche den Farbstoff zerstört, und hierauf durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, die Benzoësäure aus der Lösung gefällt.

Auf trocknem Wege gewinnt man die Benzoësäure, indem

man Benzoëharz in einen eisernen Topf bringt, über die Oeffnung desselben ein Fliesspapier spannt und einen Kegel von dickem Papier darüber befestigt, den man rings um den Rand des Topfes festbindet. Man erhitzt im Sandbade, wobei die in dem Benzoëharz enthaltene Benzoësäure sich verflüchtigt, in Dampfform durch das Fliesspapier geht und sich in dem Hut verdichtet, den man nach Beendigung der Operation abnimmt und mit einer Masse glänzender Krystalle erfüllt findet. Die auf letzterem Wege dargestellte Säure besitzt, durch etwas anhängendes flüchtiges Oel, einen vanilleartigen Geruch.

Die Benzoësäure bildet farblose, glänzende, dünne Blättchen von schwachem Geruch und schwach saurem, stechendem Geschmack. Sie schmilzt bei 121°C. und siedet bei 249° C.; in offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei 100°C. in reichlicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, besonders leicht in Alkohol und in Aether.

Die Benzoësäure ist eine schwache Säure, welche mit den Basen in Wasser und Alkohol meist lösliche Salze bildet, die nach der allgemeinen Formel: $MO \,.\, C_{14}H_5O_3 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_2$, zusammengesetzt sind.

Das benzoësaure Silberoxyd, $AgO \,.\, C_{14}H_5O_3$, wird durch doppelte Zersetzung von benzoësaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser Niederschlag erhalten, der in kochendem Wasser sich löst und bei dem Erkalten in glänzenden Krystallblättern sich wieder abscheidet.

Substitutionsproducte der Benzoësäure.

162. Chlorbenzoësäure. Durch Behandlung von Benzoësäure mit Chlorgas oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhält man Chlorbenzoësäure, $HO \,.\, C_{14}H_4ClO_3$, welche der Benzoësäure in ihrem Verhalten sehr ähnlich ist. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln und sublimirt leicht beim Erhitzen.

163. Nitrobenzoësäure, $HO \,.\, C_{14}H_4XO_3 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_4XO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Man erhält diese Säure durch Kochen von Benzoësäure mit rauchender Salpetersäure, oder auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer Mischung von Benzoësäure und Salpeter als eine der Benzoësäure gleichende weisse Krystallmasse, welche bei 127°C. schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirt. Sie ist eine stärkere Säure als die Benzoësäure und treibt diese daher aus ihren Salzen aus. Sie

bildet mit den Basen meist lösliche Salze von der allgemeinen Formel $MO \cdot C_{14}H_4XO_3$.

Dinitrobenzoësäure, $HO \cdot C_{14}H_3X_2O_3$. Diese Säure erhält man beim gelinden Erwärmen von Benzoësäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, wobei sie sich löst und durch Zusatz von Wasser gefällt wird. Sie krystallisirt in spiegelnden Blättchen, schmilzt beim Erwärmen und lässt sich unzersetzt sublimiren.

164. Amidobenzoësäure (Benzaminsäure), $HO \cdot C_{14}H_4(NH_2)O_3$. Diese Säure entsteht bei der Behandlung von nitrobenzoësaurem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. Es scheidet sich hierbei eine Menge von Schwefel ab, den man filtrirt, worauf man die Säure durch Zusatz von Essigsäure abscheidet.

Die Benzaminsäure krystallisirt in farblosen kleinen Nadeln, die geruchlos sind und süsssäuerlich schmecken. Sie löst sich namentlich in warmem Wasser leicht auf. Ihre Entstehung ergiebt sich aus der Gleichung:

$$HO \cdot C_{14}H_4(NO_4)O_3 + 6HS = HO \cdot C_{14}H_4(NH_2)O_3 + 4HO + 6S.$$

Die Benzaminsäure bildet mit den Alkalien in Wasser und Alkohol lösliche, nicht krystallisirbare Salze; mit den Oxyden der schweren Metalle meist unlösliche, krystallinische Salze. Sie vereinigt sich auch mit mehreren Säuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, zu krystallinischen Verbindungen. Mit salpeteriger Säure behandelt, liefert sie die der Salicylsäure isomere Oxybenzoësäure, $C_{14}H_6O_6$:

$$C_{14}H_7NO_4 + NO_3 = C_{14}H_6O_6 + HO + 2N.$$

Wasserfreie Benzoësäure (Benzoësäure-Anhydrid):

$$C_{14}H_5O_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

165. Man erhält diese Verbindung leicht beim Vermischen von trocknem benzoësaurem Natron mit Benzoylchlorid:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}\right\}.$$

Statt des Benzoylchlorids kann man indessen auch Phosphoroxychlorid auf benzoësaures Natron wirken lassen. In ersterem Falle erhält man beim schwachen Erwärmen eine klare Lösung, aus welcher bald Chlornatrium sich abscheidet. Behandelt man hierauf die kalt gewordene Masse mit wenig lauwarmem Alkohol, so löst die entstandene wasserfreie Benzoësäure sich auf und

krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung. Man kann auch durch Erhitzen die wasserfreie Benzoësäure von dem Chlornatrium trennen, da sie unzersetzt destillirt.

Die wasserfreie Benzoësäure bildet farblose rhombische Prismen, die bei 42° C. schmelzen und bei 130° C. sieden. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, leicht in Alkohol oder Aether löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer. Durch kochendes Wasser wird sie sehr langsam in Benzoësäurehydrat verwandelt.

Man kennt mehrere Verbindungen der wasserfreien Benzoësäure mit anderen wasserfreien Säuren, z. B. mit Essigsäure, Valeriansäure, Pelargonsäure, Myristinsäure, Angelikasäure u. a. Alle diese Säuren lassen sich durch Behandlung von Benzoylchlorid mit den trocknen Natronsalzen der betreffenden Säuren, oder auch durch Einwirkung der Chloride dieser Säureradicale auf benzoësaure Alkalien darstellen. Die wasserfreie Benzoë-Essigsäure, $C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, erhält man leicht wenn man zu trocknem benzoësaurem Natron Acetylchlorid bringt. Die Einwirkung ist heftig, so dass man nicht zu erwärmen braucht. Das syrupartige Product wird mit Wasser und etwas kohlensaurem Natron von Chlornatrium und etwas Säurehydrat befreit, wodurch man die wasserfreie Säure als ein schweres Oel, von neutraler Reaction erhält. Sie riecht nach spanischen Weinen. Durch Erhitzen zerfällt sie in wasserfreie Essigsäure und wasserfreie Benzoësäure.

Bittermandelöl: $C_{14}H_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$.

166. Das Bittermandelöl, auch Benzoylwasserstoff genannt, steht zu der Benzoësäure in demselben Verhältniss, wie der Aldehyd zu der Essigsäure. Es bildet sich durch eine eigenthümliche Gährung aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalin, und wird daher durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, gemengt mit Cyanwasserstoffsäure, erhalten. Aus dem übergehenden Wasser scheidet sich das Bittermandelöl als eine schwere Oelschicht am Boden der Vorlage ab. Das Wasser selbst enthält eine gewisse Menge des Oels gelöst. Um es von der Cyanwasserstoffsäure zu befreien, vermischt man es mit Kalkhydrat und einer Lösung von Einfach-Chloreisen, schüttelt, und nimmt das Oel mit einer Pipette aus der Flüssigkeit.

Das Bittermandelöl entsteht noch bei vielen chemischen Pro-

cessen; so bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und ameisensaurem Kalk [$(C_{14}H_5O_3 . CaO + C_2HO_3 . CaO = C_{14}H_6O_2 + 2(CaO . CO_2)$], bei der Oxydation der Zimmtsäure, des Styrons oder des Benzoësäure-Alkohols mit Salpetersäure oder Bleihyperoxyd, bei der Behandlung von eiweissartigen Körpern mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie wahrscheinlich bei der trocknen Destillation verschiedener Stoffe.

Das reine Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von 1,043 specif. Gewicht; es zeigt den bekannten Geruch der bitteren Mandeln, schmeckt brennend, ist aber nicht giftig (das rohe Bittermandelöl ist wegen seines Gehalts an Blausäure sehr giftig). Es siedet bei 180°C., destillirt aber mit Wasserdämpfen leicht. Es löst sich in 30 Thln. Wasser und mischt sich mit Alkohol oder Aether in jedem Verhältniss.

Das Bittermandelöl vereinigt sich mit den zweifach-schwefeligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen. Schüttelt man Bittermandelöl mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefeligsaurem Kali oder Natron, so erhält man einen Krystallbrei, der durch Umkrystallisation aus Weingeist rein erhalten wird. Die Zusammensetzung ist: $C_{14}H_6O_2 . NaO . 2SO_2 + 2HO$. Die entsprechende Ammoniakverbindung lässt sich nicht krystallisirt erhalten. Diese Verbindungen werden schon beim Kochen zersetzt, leichter auf Zusatz stärkerer Säuren oder Alkalien.

167. Das Bittermandelöl liefert durch Behandlung mit anderen Körpern eine zahlreiche Reihe von Producten, von welchen wir nur die wichtigsten anführen wollen.

An der Luft nimmt das Bittermandelöl allmälig Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoësäure, rascher geschieht dies durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure. Trocknes Chlorgas entzieht dem Bittermandelöl 1 Aeq. Wasserstoff, dessen Stelle von 1 Aeq. Chlor eingenommen wird, wodurch Benzoylchlorid, $C_{14}H_5O_2Cl$, entsteht.

Alkoholische Kalilösung giebt, mit Bittermandelöl erhitzt, benzoësaures Kali und Benzoë-Alkohol ($C_{14}H_8O_2$):

$$2(C_{14}H_6O_2) + KO . HO = KO . C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_8O_2.$$

Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Benzoësäure, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, verwandelt.

Durch Schwefelwasserstoff wird dem Bittermandelöl Sauerstoff entzogen, und durch eine äquivalente Menge von Schwefel ersetzt. Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von Bittermandelöl Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, so scheidet sich nach einiger Zeit Sulfobenzoylwasserstoff, $C_{14}H_6S_2$, als

weisses, erdiges Pulver ab. Gleichzeitig entsteht aber auch ein ammoniakhaltiges Product in geringer Menge.

Durch rauchende Salpetersäure wird das Bittermandelöl in Nitrobenzoylwasserstoff,

$$C_{14}H_5(NO_4)O_2 = C_{14}H_4X\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\Big\},$$

verwandelt. Leichter erhält man diese Verbindung durch Auflösen von Bittermandelöl in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, und Ausfällen des Gelösten durch Zusatz von Wasser. Der anfangs ölartige, gelbliche Niederschlag verwandelt sich bald in Krystalle, die leicht schmelzen und unzersetzt destillirt werden können.

168. Das Bittermandelöl erleidet, wenn man es mit etwas Cyankalium vermischt stehen lässt, eine merkwürdige isomere Umwandlung, indem es sich in einen krystallinischen Körper verwandelt, welcher dieselbe procentische Zusammensetzung, aber ein doppelt so grosses Aequivalent als das Bittermandelöl besitzt und den Namen Benzoïn erhalten hat.

Das Benzoïn, $C_{28}H_{12}O_4$, erhält man am besten durch Auflösen des rohen (blausäurehaltigen) Bittermandelöls in alkoholischer Kalilösung, wobei nach kurzer Zeit Benzoïn in glänzenden, farblosen und geruchlosen Prismen auskrystallisirt. Das Benzoïn schmilzt bei 120° C. und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol aber leicht löslich. Bei der Behandlung mit Chlor oder mit Salpetersäure verliert es 2 Aeq. Wasserstoff und verwandelt sich in Benzil, $C_{28}H_{10}O_4$, welches in farblosen sechsseitigen Prismen krystallisirt, bei 92° C. schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirt. In alkoholischer Kalilösung löst sich das Benzil mit violettblauer Farbe auf, die bei dem Erhitzen wieder verschwindet, indem das Benzil in Benzilsäure übergeht:

$C_{28}H_{10}O_4 + HO.KO = KO.C_{28}H_{11}O_5$ (benzilsaures Kali).

Die Benzilsäure, $HO.C_{28}H_{11}O_5$, welche aus dem Kalisalz durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden werden kann, krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, schmilzt bei 120° C., lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren.

Benzoylchlorid: $C_{14}H_5O_2.Cl$.

169. Das Benzoylchlorid (Chlorbenzoyl) kann durch Einleiten von trocknem Chlorgas in Bittermandelöl, womit man fortfährt, so lange sich noch Chlorwasserstoffgas entwickelt, erhalten

werden. Viel leichter erhält man dasselbe aber aus Benzoësäurehydrat und Fünffach-Chlorphosphor:

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = C_{14}H_5O_2Cl + PCl_3O_2 + HCl.$$

Man vermengt beide Körper zu gleichen Aequivalenten in einer Retorte und erwärmt gelinde, worauf bald eine lebhafte Einwirkung stattfindet, wobei Chlorwasserstoffsäure entweicht. Man destillirt hierauf, sammelt das anfangs übergehende Phosphoroxychlorid für sich auf, und wechselt die Vorlage, sobald der Siedepunkt auf 196° C. gestiegen ist. Es destillirt dabei reines Benzoylchlorid über.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,196 specif. Gewicht, besitzt einen heftig angreifenden Geruch und siedet bei 196° C. In Wasser sinkt es unter, zersetzt sich aber damit allmälig in Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_{14}H_5O_2Cl + 2HO = C_{14}H_6O_4 + HCl.$$

Durch Alkalien wird diese Zersetzung augenblicklich bewirkt.

Bei dem Zusammenkommen von Benzoylchlorid mit den Verbindungen der Alkalimetalle (oder anderer Metalle) findet meistens eine doppelte Zersetzung statt; indem das Chlor mit dem Metall in Verbindung tritt, wird es durch den anderen Bestandtheil der Metallverbindung vertreten. Wir haben schon früher beschrieben, dass man aus Benzoylchlorid und benzoësauren Alkalien wasserfreie Benzoësäure erhält; essigsaure Salze geben damit Benzoë-Essigsäure u. s. w.

Auch mit den Haloïdsalzen findet dieselbe Zersetzung statt; Benzoylchlorid und Bromkalium geben Benzoylbromid und Chlorkalium:

$$C_{14}H_5O_2Cl + KBr = C_{14}H_5O_2Br + KCl.$$

In ähnlicher Weise erhält man das Benzoyljodid, Benzoylcyanid, und andere Benzoylverbindungen.

Das Benzoylbromid, $C_{14}H_5O_2Br$, bildet weiche Krystallblätter, die leicht zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Es kann auch aus Bittermandelöl und Brom dargestellt werden.

Das Benzoyljodid, $C_{14}H_5O_2J$, ist gleichfalls krystallinisch, leicht schmelzbar. In reinem Zustande farblos, doch leicht zersetzbar.

Das Benzoylcyanid, $C_{14}H_5O_2Cy$, bildet farblose Krystalle; es schmilzt bei 31° C. und siedet bei 206° C.

Verwandlungen des Radicals Benzoyl.

170. Das sauerstoffhaltige Radical $C_{14}H_5O_2$, welches wir in der Benzoësäure angenommen haben, lässt sich als aus Phenyl, $C_{12}H_5$, und C_2O_2 gepaart denken. Die Substitutionen finden hiernach im Radical Phenyl statt. Wird der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Benzoyls zerstört, so verwandeln sich die Benzoylverbindungen in Phenylverbindungen. Dies geschieht z. B. bei dem Erhitzen der Benzoësäure mit Kalk, wobei kohlensaurer Kalk hinterbleibt, während Benzol (Phenylwasserstoff) sich verflüchtigt:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\cdot C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,CaO = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\2\,Ca\end{matrix}\right\}O_4.$$

Wir haben schon früher eine Uebersicht der Verbindungen des Radicals der Benzoësäure gegeben; ausser diesen werden wir noch die Verbindungen des Radicals Phenyl beschreiben da beide im nahen Zusammenhang stehen.

Verbindungen des Radicals Phenyl.

171. Die bei der Zersetzung der Benzoësäure auftretenden Verbindungen des Radicals Phenyl sind das Benzon, das Benzol und das Benzophenid oder benzoësaure Phenyloxyd. Wir werden im Zusammenhange damit auch die übrigen Verbindungen des Phenyls mit Sauerstoff und Chlor beschreiben.

Benzon: $C_{26}H_{10}O_2$, oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$.

172. Bei der trocknen Destillation verhält sich der benzoësaure Kalk in der nämlichen Weise, wie der essigsaure Kalk. Er liefert einen Rückstand von kohlensaurem Kalk und ein Destillat, welches hauptsächlich aus Benzon (auch Benzophenon genannt) besteht, gleichzeitig aber stets etwas Benzol und Naphtalin, oder einen, diesem ähnlichen Körper enthält. Das Benzon krystallisirt in geraden Prismen mit rhombischer Basis, die bei 46°C. schmelzen und bei 315°C. ohne Zersetzung sieden. Nimmt man $C_{14}H_5O_2$ als Radical der Benzoësäure an, so enthält das Benzon (Keton der Benzoësäure) dasselbe in Verbindung mit dem Radical Phenyl, $C_{12}H_5$. Durch Erhitzen mit Kalikalk zerfällt das Benzon in benzoësaures Kali und Benzol nach der Gleichung:

$$C_{26}H_{10}O_2 + HO\,.\,KO = KO\,.\,C_{14}H_5O_3 + C_{12}H_6.$$

Durch rauchende Salpetersäure wird es in Binitrobenzon, $C_{26}H_8X_2O_2$, verwandelt.

Benzophenid: $C_{26}H_{10}O_4$, oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\ O_2\\ C_{12}\ H_5\end{matrix}\right\}O_2$.

173. Das Benzophenid, welches die Radicale Benzoyl und Phenyl in Verbindung mit Sauerstoff enthält, und daher benzoësaures Phenyloxyd genannt werden kann, wurde zuerst bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds erhalten. Man kann es aber auch durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Phenylsäure, $C_{12}H_6O_2$, darstellen.

Erhitzt man benzoësaures Kupferoxyd auf 220° C., so entweicht Kohlensäure und es destillirt eine ölartige Flüssigkeit über, die bald krystallinisch erstarrt. Das Destillat wird durch Kalilauge von beigemengter Benzoësäure befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Benzophenid (früher Benzoëoxyd genannt) erhalten. Es krystallisirt in farblosen monoklinometrischen Prismen, die bei 78° C. schmelzen, und unzersetzt flüchtig sind. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in benzoësaures und phenylsaures Kali zerlegt:

$$C_{26}H_{10}O_4 + 2\,KO = KO.C_{14}H_5O_3 + KO.C_{12}H_5O.$$

Chlor oder Brom substituirt in dem Benzophenid 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff.

Benzol (Phenylwasserstoff): $C_{12}H_6$, oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\}$.

174. Erhitzt man Benzoësäure mit ihrem dreifachen Gewicht Kalkhydrat, so destillirt das Benzol (Benzin) als eine farblose Flüssigkeit über, welche bei 0° C. fest wird und bei 80° C. siedet. Ihr specif. Gewicht ist 0,85. Das Benzol findet sich auch unter den Producten der bei schwacher Glühhitze bewirkten Zersetzung der Fette und der Steinkohlen. Der Wasserstoff des Benzols lässt sich zum Theil durch andere Stoffe vertreten; bei der Behandlung mit Chlor werden 3 Aeq. Wasserstoff in dem Benzol durch 3 Aeq. Chlor vertreten, wobei die gebildete Chlorwasserstoffsäure sich zu Anfang mit dem Trichlorbenzol vereinigt, welche Verbindung, $C_{12}H_3Cl_3 + 3\,HCl$, in farblosen Krystallen anschiesst. Bei dem Erhitzen zersetzt sich diese Verbindung in Chlorwasserstoffsäure und Trichlorbenzol, $C_{12}H_3Cl_3$, welches eine ölartige Flüssigkeit darstellt, die bei 210° C. siedet.

Mit Salpetersäure erwärmt, verwandelt sich das Benzol unter lebhafter Wärmeentwickelung in Nitrobenzol, $C_{12}H_5NO_4$,

das als eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch sich abscheidet. Das Nitrobenzol ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Es erstarrt bei — 3° C. zu Krystallnadeln und siedet bei 213° C. unzersetzt. Das Nitrobenzol wird jetzt in Parfümerien häufig statt des Bittermandelöls angewendet und dazu aus Steinkohlentheeröl gewonnen. Durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Benzol in Binitrobenzol, $C_{12}H_4X_2$, übergeführt, dessen glänzende nadelförmige Krystalle bei 100° C. schmelzen. Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sich das Benzol zu Sulfobenzol, $C_{12}H_5SO_2$, welches in grossen farblosen Krystallen erhalten wird, die bei 100° C. schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sieden.

Phenol

Phenylsäure: $C_{12}H_6O_2$, oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

175. Diese schwache Säure, welche in vielen Beziehungen sich den »Alkoholen« nähert, wird Phenylsäure, Carbolsäure oder Phenyloxydhydrat genannt. Man hat sie im Biebergeil, sowie im Harn verschiedener Thiere in kleiner Menge gefunden. In grösserer Quantität gewinnt man sie bei der trocknen Destillation der Salicylsäure mit Baryt, aus dem Steinkohlentheeröl, sowie überhaupt bei der Zersetzung vieler Stoffe in der Glühhitze.

Man stellt jetzt die Säure im Grossen aus dem Steinkohlentheer dar und bringt sie unter dem Namen Kreosot in den Handel. Man sammelt die zwischen 150° und 200° C. übergehenden Theile des Steinkohlentheeröls für sich, versetzt sie mit concentrirter Kalilauge, worin die Carbolsäure sich löst, und scheidet durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung die Carbolsäure ab, welche man durch Destillation über Chlorcalcium wasserfrei erhält.

Die Phenylsäure krystallisirt in farblosen langen Nadeln, die bei 35° C. schmelzen und bei 188° C. sieden. Ihr specif. Gewicht ist 1,080 bei 0°. Eine selbst sehr geringe Menge von Wasser bewirkt, dass die Phenylsäure auch bei 0° noch nicht krystallisirt. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch (wie Kreosot) und greift die Haut an. Sie ist sehr giftig, sowohl für Thiere wie für Pflanzen. Ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspan wird durch sie schön blau gefärbt. In Wasser ist sie schwer löslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Die Phenylsäure vereinigt sich mit den Basen zu krystallisirbaren Salzen,

deren allgemeine Formel $MO . C_{12}H_5O$ oder $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\M\end{matrix}\right\}O_2$ ist. Bringt man Kalium zu Phenylsäure, so verwandelt sich diese unter Entwickelung von Wasserstoff in eine Krystallmasse von phenylsaurem Kali. Die Krystalle zerfliessen an der Luft und lösen sich auch in Weingeist und Aether leicht auf. Die Phenylsäure färbt schwefelsaures Eisenoxyd in verdünnter Lösung violett. Aus den phenylsauren Salzen wird schon durch Kohlensäure die Phenylsäure abgeschieden.

176. Durch Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure werden in der Phenylsäure 1, 2, 3, oder selbst 5 Aeq. Wasserstoff substituirt. Die dadurch entstehenden Substitutionsproducte sind stärkere Säuren als die Phenylsäure; sie sind sämmtlich krystallisirbar und schmelzen meistens weniger leicht als die Phenylsäure.

Man kennt folgende dieser Substitutionsproducte näher:

Bichlorphenylsäure . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_{12}H_3\left.\begin{matrix}Cl_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

Trichlorphenylsäure . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2 = C_{12}H_2\left.\begin{matrix}Cl_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

Pentachlorphenylsäure . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H\\Cl_5\end{matrix}\right\}O_2 = C_{12}\left.\begin{matrix}Cl_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

Bromphenylsäure . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}O_2 = C_{12}H_4\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

Bibromphenylsäure . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_{12}H_3\left.\begin{matrix}Br_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

Tribromphenylsäure . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Br_3\end{matrix}\right\}O_2 = C_{12}H_2\left.\begin{matrix}Br_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

Nitrophenylsäure . . $C_{12}N\left.\begin{matrix}H_5\\O_4\end{matrix}\right\}O_2 = C_{12}H_4\left.\begin{matrix}X\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

Binitrophenylsäure . . $C_{12}\,_2N\left.\begin{matrix}H_4\\O_4\end{matrix}\right\}O_2 = C_{12}H_3\left.\begin{matrix}X_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$,

Trinitrophenylsäure . $C_{12}\,_3N\left.\begin{matrix}H_3\\O_4\end{matrix}\right\}O_2 = C_{12}H_2\left.\begin{matrix}X_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Wir wollen von diesen Säuren nur die letzte näher beschreiben.

Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure:
$HO \cdot C_{12} H_2 X_3 O$, oder $\left.\begin{matrix} C_{12} H_2 X_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

177. Bei gelinder Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich die Carbolsäure zuerst in Nitrophenylsäure und Binitrophenylsäure, welche bei fortgesetzter Behandlung mit Salpetersäure zuletzt in Trinitrophenylsäure übergeht. Diese Säure ist ausserdem ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct organischer Stoffe mit Salpetersäure, und entsteht auch aus Salicin, Salicylsäure, Indigo, Seide und vielen Harzen, z. B. Aloë, Benzoëharz und Perubalsam.

Hat man diese Stoffe mit starker Salpetersäure erwärmt und zuletzt gelöst, so krystallisirt bei dem Erkalten die Säure in hellgelben glänzenden Blättern, die beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, und löst sich auch in Weingeist und Aether leicht auf. Sie schmeckt sehr bitter und röthet Lackmus. Mit den Basen vereinigt sie sich zu neutral reagirenden Salzen, welche meist gelb oder roth gefärbt sind und beim Erhitzen explodiren.

Das pikrinsaure Kali, $KO \cdot C_{12} H_2 X_3 O$, krystallisirt in gelben vierseitigen Nadeln, welche bei jedesmaligem Erhitzen ohne Gewichtsveränderung sich morgenroth färben. Beim Erhitzen oder durch den Schlag des Hammers verpufft es wie Schiesspulver. In kaltem Wasser ist es äusserst schwer löslich.

Das pikrinsaure Silberoxyd erhält man durch doppelte Zersetzung in schön gelben Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Die Pikrinsäure wird zum Färben von Seide angewendet.

Phenylchlorid: $C_{12} H_5 Cl$.

178. Die Phenylsäure verwandelt sich bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor in Phenylchlorid; es bildet sich hierbei zugleich Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoffsäure, sowie weitere Zersetzungsproducte. Bei der Destillation geht das Phenylchlorid als ein farbloses, bei 136° C. siedendes schweres Oel über. Es gleicht im Geruch dem Bittermandelöl.

Phenylcyanid (Benzonitril): $C_{14} H_5 N$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ C_2 N \end{matrix}\right\}$.

178 b. Man erhält dasselbe bei der trocknen Destillation des benzoësauren Ammoniaks ($C_{14} H_6 O_4 + N H_3 = C_{14} H_5 N + 4 H O$),

oder auch der Hippursäure. Es ist ein farbloses Oel, das ähnlich wie Bittermandelöl riecht und bei 191° C. siedet. Sein specif. Gewicht ist 1,007 bei 15° C. Es löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Kochende Alkalien oder Säuren zerlegen es wieder in Benzoësäure und Ammoniak. Mit Schwefelwasserstoff vereinigt es sich zu Sulfobenzamid, $C_{14}H_5N + 2HS = C_{14}H_7NS_2$, welches in schwefelgelben Nadeln krystallisirt. Man kann letzteres als Benzamid betrachten, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sind. Durch rauchende Salpetersäure wird das Benzonitril in Nitrobenzonitril, $C_{14}H_4XN$, verwandelt, welches in farblosen Krystallen anschiesst.

Toluylsäure: $HO.C_{16}H_7O_3$, oder $C_{16}H_7\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

179. Diese der Benzoësäure homologe Säure hat man zuerst durch Oxydation des Cymols (ein Bestandtheil des römischen Kümmelöls) mit Salpetersäure dargestellt. Das Cymol, $C_{20}H_{14}$, verwandelt sich hierbei unter Aufnahme von Sauerstoff in Toluylsäure und Oxalsäure:

$$C_{20}H_{14} + 16O = C_4H_2O_8 + C_{16}H_8O_4 + 4HO.$$

Auch aus Cyanbenzyl, $C_{16}H_7N$ (Cyanwasserstoffverbindung des Benzoë-Alkohols), erhält man die Säure durch Kochen mit Kali:

$$C_{16}H_7N + 4HO = C_{16}H_8O_4 + NH_3.$$

Die Toluylsäure krystallisirt in feinen weissen Nadeln. Kochendes Wasser, Alkohol und Aether lösen sie reichlich. Sie schmilzt beim Erwärmen und sublimirt unzersetzt. Kochende Salpetersäure verwandelt sie in Nitrotoluylsäure: $C_{16}H_7XO_4$.

Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk geht Toluol, $C_{14}H_8$, ein ätherisches Oel, über:

$$C_{16}H_8O_4 + 2CaO = C_{14}H_8 + 2(CaO.CO_2).$$

Das Toluol ist dem Benzol homolog und die Wasserstoffverbindung des Radicals Benzyl, $C_{14}H_7$ (323.).

Cuminsäure: $HO.C_{20}H_{11}O_3$, oder $C_{20}H_{11}O_2\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

180. Das Radical Cumyl, $C_{20}H_{11}O_2$, kommt in der Natur in Verbindung mit Wasserstoff als Cumylwasserstoff oder

Cuminol, $C_{20}H_{11}O_2\}H$, in dem Römisch-Kümmelöl (von *Cuminum Cyminum*) vor, woraus man die übrigen Verbindungen des Radicals gewinnt; nämlich:

Cuminsäure . . . . . $C_{20}H_{11}O_2\}H\}O_2$

Wasserfreie Cuminsäure . $C_{20}H_{11}O_2\}OC_{20}H_{11}O_2\}O_2$

Cumylchlorür . . . . . $C_{20}H_{11}O_2\}Cl$.

Das Cuminol wird aus dem Römisch-Kümmelöl durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefeligsaurem Natron, womit es eine krystallisirbare Verbindung bildet, abgeschieden und daraus durch Destillation mit kohlensaurem Natron für sich gewonnen. Es ist eine farblose, bei 220° C. siedende ölartige Flüssigkeit. Durch den Sauerstoff der Luft, schneller durch Chromsäure, oder Salpetersäure, oder schmelzendes Kalihydrat wird es in Cuminsäure verwandelt.

Mit alkoholischer Lösung von Kalihydrat erwärmt, erhält man cuminsaures Kali und Cuminalkohol, $C_{20}H_{14}O_2$:

$$C_{20}H_{12}O_2 + KO.HO = KO.C_{20}H_{11}O_3 + C_{20}H_{14}O_2.$$

Die Cuminsäure bildet farblose Nadeln oder Blättchen die bei etwa 200° C. schmelzen und bei 260° C. unzersetzt sieden. In Alkohol, Aether und kochendem Wasser ist die Säure leicht löslich.

Mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht aus ihr Cumylchlorür, eine farblose, bei 267° C. siedende Flüssigkeit, welche mit cuminsaurem Natron wasserfreie Cuminsäure bildet. Letztere ist eine ölige Flüssigkeit, welche mit der Zeit sich in glänzende, rhombische Krystalle verwandelt.

Bei der Destillation mit Kalk liefert die Cuminsäure das dem Benzol homologe Cumol, $C_{18}H_{12}$, welches als die Wasserstoffverbindung des Radicals Cumonyl, $C_{18}H_{11}$, betrachtet werden muss.

Das Cumol ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von angenehmem Geruch, die bei 151° C. siedet und auf Wasser schwimmt. Man kann in ihm 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure substituiren.

Beim Kochen von Cuminsäure mit einer Mischung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie in Insolinsäure verwandelt. Die Insolinsäure, $C_{18}H_8O_8$, ist eine einbasische,

in Wasser und Alkohol sehr wenig, in Aether nicht lösliche Säure, die mit den Alkalien lösliche Salze bildet. Ihre Entstehung erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_{20}H_{12}O_4 + 12\,O = C_{18}H_8O_8 + 2\,CO_2 + 4\,HO.$$

Zimmtsäure: $HO\ .\ C_{18}H_7O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

181. Die Zimmtsäure ist der Benzoësäure nahe verwandt; sie gleicht ihr in vielen Beziehungen und wird durch Oxydation in sie verwandelt. Die Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale nimmt in ihr das Radical Cinnamyl, $C_{18}H_7O_2$, an. Die Zimmtsäure findet sich in altem Zimmtöl, Perubalsam und Tolubalsam, sowie in dem Storax. Man stellt sie am besten aus dem Storax dar, indem man denselben mit kohlensaurem Natron kocht, die Lösung filtrirt und durch Salzsäure das gelöste zimmtsaure Natron zersetzt. Die gefällte Zimmtsäure wird durch Umkrystalliren aus Wasser gereinigt. Die Zimmtsäure krystallisirt in rhombischen Prismen des monoklinometrischen Systems; sie schmilzt bei 137° C. und kocht bei 290° C., wobei sie indessen eine Zersetzung zu erleiden anfängt. In niederer Temperatur kann man sie aber unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, aber leichter in kochendem, sowie besonders in Alkohol.

Die zimmtsauren Salze, $MO\ .\ C_{18}H_7O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\M\end{matrix}\right\}O_2$, reagiren neutral, die mit alkalischer Basis sind leicht löslich, die mit alkalischen Erden schwer löslich und die übrigen unlöslich.

Mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erwärmt, liefert die Zimmtsäure Bittermandelöl, durch welche Reaction diese Säure am leichtesten von der ihr sehr ähnlichen Benzoësäure unterschieden werden kann. In concentrirter Salpetersäure, welche frei von salpeteriger Säure ist, löst sich die Zimmtsäure leicht unter Entwickelung von Wärme auf, und bei dem Erkalten scheidet sich Nitrozimmtsäure, $HO\ .\ C_{18}H_6XO_3$, in weissen feinen Krystallen aus. Diese sind sehr schwierig in kochendem Wasser löslich und lösen sich auch in Alkohol viel weniger (in 327 Thln. nämlich) als die ihr sonst ähnliche Nitrobenzoësäure. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zuletzt in Nitrobenzoësäure übergeführt.

Schmelzendes Kalihydrat liefert damit unter Wasserstoffentwickelung benzoësaures und essigsaures Kali:
$C_{18}H_8O_4 + 2(KO.HO) = KO.C_{14}H_5O_3 + KO.C_4H_3O_3 + 2H$.
Die Zimmtsäure verhält sich daher wie die Säuren der Oelsäure-Reihe und man kann das Radical Cinnamyl aus Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, durch Substitution von Wasserstoff durch C_4H_3 ableiten.

Wasserfreie Zimmtsäure: $C_{18}H_7O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{18}H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$.

182. Die wasserfreie Zimmtsäure (Zimmtsäure-Anhydrid) wird genau wie wasserfreie Benzoësäure aus zimmtsaurem Kali durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid erhalten. Es ist eine weisse krystallinische, in kaltem Alkohol fast unlösliche Masse, die bei 127° C. schmilzt.

Auch die wasserfreie Nitrozimmtsäure, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_6XO_2\\C_{18}H_6XO_2\end{matrix}\right\}O_2$

sowie Zimmt-Essigsäure, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$

und Zimmt-Benzoësäure, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$,

hat man dargestellt.

Zimmtöl (Cinnamylwasserstoff): $C_{18}H_8O_2$, oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}$.

183. Der Aldehyd der Zimmtsäure bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls. Es bildet sich bei der Oxydation des Styrons (Alkohols der Zimmtsäure) durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Platinschwarz.

Man gewinnt den Cinnamylwasserstoff aus dem Zimmtöl durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefeligsaurem Kali, wobei sich Krystalle bilden, die man durch Abwaschen mit Alkohol von beigemengten Oelen trennt. Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus den Krystallen reinen Cinnamylwasserstoff ab. Er ist eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, wenn er zu Boden sinkt, vom Geruch nach Zimmt. An der Luft oxydirt er sich allmälig zu Zimmtsäure.

Der Cinnamylwasserstoff vereinigt sich wie die meisten Aldehyde mit den zweifach-schwefeligsauren Alkalien zu krystalli-

nischen Verbindungen. Ausserdem aber bildet er auch mit Salpetersäure eine krystallinische Verbindung, $C_{18}H_8O_2 . HO . NO_5$, die man durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu Zimmtöl in farblosen Prismen erhält. Wasser zerlegt dieselbe, indem sich unveränderter Cinnamylwasserstoff in ölartigen Tropfen abscheidet.

Ausser den erwähnten Cinnamylverbindungen hat man auch das Cinnamylchlorid, $C_{18}H_7O_2Cl$, dargestellt.

Cinnamol (Styrol): $C_{16}H_8$, oder $C_{16}H_7\}_H$.

184. Das Cinnamol entsteht bei der Destillation von Zimmtsäure mit überschüssigem Baryt, oder auch beim Erhitzen des zimmtsauren Kupferoxyds: $C_{18}H_8O_4 = C_{16}H_8 + 2CO_2$. Man findet es fertig gebildet im flüssigen Storax, woraus es leicht durch Destillation mit Wasser gewonnen wird.

Es ist eine farblose, leicht flüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht, die bei 145° C. siedet. In Wasser ist es unlöslich, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei jeder Destillation bleibt in der Retorte ein Theil zurück, der eine zähe, beim Erkalten fast fest und glasartig werdende, stark lichtbrechende Masse bildet. Dies ist das Metastyrol, welches sich selbst bildet, wenn Styrol in zugeschmolzenen Gläsern einige Zeit auf 100° C. erwärmt wird. Es ist eine isomere (wahrscheinlich polymere) Modification des Styrols. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt es und destillirt endlich über, wobei es wieder in Styrol verwandelt wird.

Das Cinnamol liefert mit Chlor und Brom Substitutionsproducte, sowie auch mit Salpetersäure Nitrocinnamol (Nitrostyrol), $C_{16}H_7X$. Letzteres krystallisirt in rhombischen Prismen, die leicht schmelzen und unzersetzt sich verflüchtigen; es schmeckt brennend-süsslich und riecht zimmtartig.

Salicylige Säure und Salicylsäure.

185. Diese beiden aus Salicin darstellbaren Säuren stehen n nahem Zusammenhange, doch ist ihre Constitution noch nicht völlig aufgeklärt.

Die Zusammensetzung derselben entspricht den Formeln:

Salicylige Säure . $C_{14}H_6O_4$ (isomer mit Benzoësäure)

Salicylsäure . . . $C_{14}H_6O_6$ (isomer mit Oxybenzoësäure).

Die Säuren zeigen daher in der Zusammensetzung das Verhältniss wie zwischen Aldehyd und Essigsäure, weshalb man erstere Verbindung auch Salicylaldehyd oder Salicylwasserstoff nannte.

Man hat früher in ihnen das Radical Salicyl, $C_{14}H_5O_4$, angenommen; wonach ihre Constitution:

$C_{14}H_5O_4 + H$ Salicylwasserstoff (salicylige Säure)
$C_{14}H_5O_4 + H + O_2$ Salicylsäure.

Es hat sich aber jetzt gezeigt, dass die Salicylsäure 2 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthält, so dass man die Formel derselben schreiben kann:

$$C_{14}H_4O_4 + 2HO \text{ oder } C_{14}H_4O_2\Big\}_{H_2}O_4.$$

Das Radical $C_{14}H_4O_2$, welches 2 Aeq. Wasserstoff vertritt, lässt sich in der salicyligen Säure nicht wohl annehmen; die zwei Säuren enthielten hiernach verschiedene Radicale.

186. Salicylige Säure (Spirige Säure), $C_{14}H_6O_3$. Diese schwachsaure Verbindung findet sich fertig gebildet in der Natur in den Blüthen der *Spiraea Ulmaria*, woraus sie durch Destillation mit Wasser erhalten wird (Spirige Säure). Sie ist ferner frei in dem Secret der Larven von *Chrysomela populi* enthalten und lässt sich künstlich darstellen durch Oxydation des Salicins (woher sie ihren Namen hat). Man vermengt 3 Thle. zweifach-chromsaures Kali mit 3 Thln. Salicin und übergiesst das Gemenge in einer Retorte mit 36 Thln. Wasser und $4\frac{1}{2}$ Thl. Schwefelsäure, worauf man langsam erhitzt, bis die Entwickelung von Kohlensäure vorüber ist, und zuletzt destillirt. In dem Destillat scheidet sich unter einer Wasserschicht die salicylige Säure als ein gelbliches Oel ab, von aromatischem, an Bittermandelöl erinnerndem Geruch. Ihr specif. Gewicht ist 1,173, sie wird bei — 20° C. fest und siedet bei 182° C. In Wasser ist sie nicht bedeutend löslich, sie röthet Lackmustinctur anfangs, bleicht sie aber bald. Mit den Basen bildet sie meist saure Salze. Nur die Alkalisalze sind leicht löslich, gelb gefärbt und verändern sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch unter Aufnahme von Sauerstoff. Charakteristisch für die Säure ist das Kupferoxydsalz, $CuO . C_{14}H_5O_3$, welches sich bei dem Vermischen verdünnter Lösungen von salicyliger Säure in Alkohol und essigsaurem Kupferoxyd nach kurzer Zeit in glänzenden grünen Krystallen abscheidet. Die salicyligsauren Salze färben Eisenoxyd violettroth. Die salicylige Säure vereinigt sich wie die Aldehyde mit zweifach-schwefeligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, von welchen

besonders das Kalisalz, $C_{14}H_5O_3 . KO . 2SO_2 + 2HO$, leicht erhalten wird.

Die salicylige Säure erleidet beim Zusammenkommen mit anderen Stoffen leicht Veränderungen. Durch Sauerstoff wird sie bei Gegenwart von Alkalien leicht in eine schwarze pulverförmige Substanz von sauren Eigenschaften verwandelt, die man Melansäure genannt hat. Durch die Einwirkung von Chlorgas wird sie unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure in chlorsalicylige Säure, $C_{14}H_5ClO_4$, verwandelt. In ähnlicher Weise liefert sie mit Brom die bromsalicylige Säure, und mit Salpetersäure nitrosalicylige Säure, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$.

187. Salicylsäure: $C_{14}H_6O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$. Die Salicylsäure bildet sich bei dem Erhitzen der salicyligen Säure mit Kalihydrat, wobei Wasserstoff entweicht:

$$C_{14}H_6O_4 + 2KO = 2KO . C_{14}H_4O_4 + 2H.$$

Statt salicyliger Säure kann man auch unmittelbar Salicin hierbei anwenden. Die Salicylsäure ist ferner in dem ätherischen Oel der *Gaultheria procumbens* enthalten, das unter dem Namen Wintergreen-Oel käuflich ist. Sie ist endlich ein Product der Zersetzung von Indigo, Cumarin u. a. Die Salicylsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, schmilzt bei 158° C. und sublimirt in höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in kochendem. Durch die Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure erhält man aus ihr einfach oder zweifach substituirte Producte. Bei der trocknen Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt verhält sich die Säure ähnlich wie die Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff, insofern unter Bildung von 2 Aeq. Kohlensäure die übrigen Elemente zu Phenylsäure sich vereinigen, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_6 + 2BaO = 2(BaO . CO_2) + C_{12}H_6O_2.$$

Die Salicylsäure ist zweibasisch und bildet mit den Basen zwei Reihen Salze, nämlich:

neutrale Salze . . . $2MO . C_{14}H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\M_2\end{matrix}\right\} O_4$

und saure Salze $HO . MO . C_{14}H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\HM\end{matrix}\right\} O_4$.

Letztere, welche man früher allein kannte, erhält man beim Kochen von Salicylsäure mit den kohlensauren Salzen der Metalloxyde; sie sind krystallisirbar und viele leicht löslich; die neutralen Salze der Erdalkalien werden durch Zusatz der freien Basen zu den Lösungen der sauren Salze erhalten, worauf sie

sich krystallinisch abscheiden, da sie in Wasser schwer löslich sind. Sie reagiren alkalisch, und werden durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Die salicylsauren Salze geben mit Eisenoxydlösung eine tintenfarbige Flüssigkeit.

Wasserfreie Salicylsäure: $C_{14}H_4O_4$.

188. Die wasserfreie Salicylsäure wurde durch Behandlung von saurem salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid dargestellt. Man behandelt das Product erst mit Wasser, hierauf mit kochendem Alkohol, wobei die wasserfreie Säure als ein weisses Pulver ungelöst zurückbleibt. Sie ist in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in kochendem Alkohol; durch Kalilauge wird sie schnell in salicylsaures Kali verwandelt.

Von den Substitutionsproducten der Salicylsäure erwähnen wir die

Nitrosalicylsäure: $2HO.C_{14}H_3XO_4$, oder $C_{14}H_3XO_2\left\{\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

189. Diese Säure, welche man auch Indigsäure oder Anilsäure genannt hat, wird leicht durch Behandlung von Salicylsäure mit concentrirter Salpetersäure dargestellt. Sie wurde indessen zuerst durch Einwirkung einer verdünnteren Salpetersäure auf Indigo erhalten. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, die unzersetzt sublimiren. Alkohol, Aether und kochendes Wasser lösen sie leicht, kaltes Wasser nur wenig. Sie färbt Eisenoxydsalze blutroth. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure verwandelt.

Anisylige Säure und Anisylsäure.

190. Diese beiden Säuren, welche gewöhnlich der salicyligen Säure und der Salicylsäure homolog angenommen werden, hat man aus dem festen Theil des Anisöls durch Oxydation gewonnen. Ihre Formeln sind:

Anisylige Säure . . . . . $C_{16}H_8O_4$
Anisylsäure . . . . . $C_{16}H_8O_6$.

Die Anisylsäure enthält, soviel man weiss, nur 1 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff, und wäre hiernach der Salicylsäure nicht homolog anzunehmen.

Die anisylige Säure erhält man beim Erhitzen von Anisöl (oder Fenchelöl, Esdragonöl, Sternanisöl) mit verdünnter Salpetersäure als ein Oel, das mit Wasser gewaschen und destillirt wird. Die stets eingemengte Anisylsäure entfernt man durch verdünnte Kalilauge, worin die anisylige Säure unlöslich ist. Sie siedet bei 254° C.; ihr specif. Gewicht ist 1,09. Alkohol und Aether lösen sie leicht, Wasser aber nur wenig. Mit den zweifach-schwefeligsauren Alkalien bildet sie krystallinische Verbindungen. Die Bildung der anisyligen Säure durch Oxydation des Anisöls erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{12}O_2 + 12\,O = C_{16}H_8O_4 + 2\,(C_2O_3 \,.\, HO) + 2\,HO.$$

Alkoholische Kalilösung verwandelt die anisylige Säure in anisylsaures Kali und Anisalkohol, $C_{16}H_{10}O_2$:

$$2\,C_{16}H_8O_4 + KO \,.\, HO = KO \,.\, C_{16}H_7O_5 + C_{16}H_{10}O_2.$$

Die anisylige Säure geht schon durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, leichter durch Salpetersäure, in Anisylsäure über, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, bei 175° C. schmilzt und ohne Zersetzung flüchtig ist.

Durch Behandlung mit Chlor, Brom, Salpetersäure etc. erhält man daraus Substitutionsproducte: nämlich Chloranisylsäure, $C_{16}H_7ClO_6$, Bromanisylsäure, $C_{16}H_7BrO_6$, und Nitranisylsäure, $C_{16}H_7XO_6$. Die Säure liefert bei der trocknen Destillation mit überschüssigem Kalkhydrat

Anisol: $C_{14}H_8O_2$.

191. Das Anisol lässt sich auch durch Destillation des der Anisylsäure isomeren salicylsauren Methyloxyds (Gaultheriaöl) mit Baryt gewinnen. Das Anisol, welches seiner Formel zufolge der Phenylsäure, $C_{12}H_6O_2$, homolog betrachtet werden könnte, besitzt nicht wie diese die Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden. Man kann es als die Methylverbindung der Phenylsäure ansehen, nämlich als $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch und 0,991 specif. Gewicht, die bei 152° C. siedet. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Bildung des Anisols erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_8O_6 + 2\,CaO = C_{14}H_8O_2 + 2\,(CaO \,.\, CO_2).$$

Durch Behandlung mit Salpetersäure (und Schwefelsäure) erhält man aus Anisol drei Nitroverbindungen, nämlich:

Nitranisol . . . . . $C_{14}H_7XO_2$
Binitranisol . . . . . $C_{14}H_6X_2O_2$
Trinitranisol . . . . . $C_{14}H_5X_3O_2$,

Das Nitranisol ist eine neutrale Flüssigkeit, die beiden anderen sind krystallisirbare Stoffe.

Mehrbasische Säuren.

192. Diese Säuren, welche mit einem Molekül mehrere Aequivalente Basis neutralisiren, enthalten alle im Hydrat-Zustande wenigstens 6 Aeq. Sauerstoff, zum Theil aber noch mehr. Sie verlieren grossentheils durch blosses Erhitzen das Hydratwasser und verwandeln sich in wasserfreie Säuren (Anhydride). Beim Erhitzen werden sie zum Theil unter Entwickelung von Kohlensäure in neue Säuren (Brenzsäuren oder Pyrosäuren genannt) verwandelt, welche zuweilen einbasisch sind, oder doch gewöhnlich weniger Basis sättigen, als die Säure, aus der sie entstanden sind.

Man betrachtet sie entweder als Verbindungen der wasserfreien Säuren mit Wasser, oder nach der Grundform $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zusammengesetzt, worin H_2 durch ein untheilbares Molekül eines organischen Radicals vertreten ist, welches 2 Aeq. Wasserstoff entspricht.

Wir haben schon früher im Zusammenhange mit der salicyligen Säure die Salicylsäure beschrieben, eine zweibasische Säure mit 6 Aeq. Sauerstoff, und ordnen im Folgenden die übrigen zweibasischen Säuren nach ihrem Sauerstoffgehalt.

Säurehydrate mit 8 Aeq. Sauerstoff.

193. Hierzu gehört namentlich die Reihe der homologen Säuren von der Formel $2HO.C_{2n}H_{2n-4}O_6$, nämlich:

Oxalsäure . . . $2HO.C_4O_6$ oder $C_4\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Bernsteinsäure . $2HO.C_8H_4O_6$ » $C_8H_4\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Brenzweinsäure $2HO.C_{10}H_6O_6$ » $C_{10}H_6\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Adipinsäure . . $2HO . C_{12}H_8O_6$, oder $C_{12}H_8\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Pimelinsäure . . $2HO . C_{14}H_{10}O_6$ » $C_{14}H_{10}\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Korksäure . . $2HO . C_{16}H_{12}O_6$ » $C_{16}H_{12}\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Brenzölsäure . $2HO . C_{20}H_{16}O_6$ » $C_{20}H_{16}\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Alle diese Säuren, letztere vielleicht ausgenommen, entstehen gemeinschaftlich bei der Oxydation der Oelsäure und mancher fetten Säuren mit Salpetersäure.

Oxalsäure: $2HO . C_4O_6 = C_4\left.\begin{matrix}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

194. Die Oxalsäure (Kleesäure) gehört zu den in der Natur verbreitetsten Säuren, wo sie meistens mit Basen vereinigt in dem Pflanzen- und Thierorganismus sich findet. Zweifach-oxalsaures Kali kommt in dem Sauerklee (*Oxalis*) und den Rumexarten vor, das Natronsalz in *Salicornia* und *Salsola*, das Kalksalz in sehr vielen Pflanzen, theils gelöst, theils in den Zellen in Krystallen abgeschieden (in sehr reichlicher Menge z. B. in der Rhabarberwurzel, den Flechten). Man findet Oxalsäure öfters im Harn, oder in fester Form in Blasensteinen abgeschieden.

Die Oxalsäure entsteht bei sehr vielen chemischen Processen, insbesondere bei der Oxydation organischer Stoffe mit Salpetersäure, oder beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat.

Man stellt die Oxalsäure gewöhnlich durch Erhitzen von Zucker mit Salpetersäure dar. Auf 1 Thl. Zucker nimmt man 6 Thle. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht und erhält daraus $\frac{1}{3}$ Thl. Oxalsäure. Man dampft zur Krystallisation ein, und reinigt die abgeschiedene Oxalsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, durch abermaliges Auflösen in kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten wieder krystallisirt.

Die monoklinometrisch krystallisirte Oxalsäure hat die Formel $C_4H_2O_8 + 4HO$. Sie verliert an trockner Luft 4 Aeq. Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver. Sie löst sich in 9 Thln. kaltem Wasser, viel leichter in kochendem Wasser, sowie in Alkohol. Die Oxalsäure schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich hierauf grösstentheils in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser; ein anderer Theil zerlegt sich in Koh-

lensäure und Ameisensäure, und eine kleinere Menge sublimirt unverändert. Die Zersetzungen erklären sich durch die Gleichungen:

$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2O_2 + 2HO.$$
$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2H_2O_4 \text{ (Ameisensäure).}$$

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas zu gleichen Volumen. Oxydirende Stoffe verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure; dies geschieht langsam durch Salpetersäure, schneller durch Chlorwasser, Bleihyperoxyd oder Braunstein.

195. Die Oxalsäure ist eine starke Säure, welche viele schwächere Säuren aus ihren Salzen austreibt. Sie bildet mit 2 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze, $C_4O_6 + 2MO$ oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$, und mit 1 Aeq. Metalloxyd zweifach-saure Salze, $C_4O_6 + HO.M.O$ oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H.M\end{matrix}\right\}O_4$.

Man kennt auch vierfach-saure Salze, Verbindungen von Oxalsäurehydrat mit zweifach-sauren Salzen.

Das neutrale oxalsaure Kali, $C_4O_6 + 2KO + 2HO$, bildet in Wasser leicht lösliche monoklinometrische Krystalle.

Das zweifach-oxalsaure Kali, $2(C_4O_6 + HO.KO) + HO$, krystallisirt rhombisch; es ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Das vierfach-oxalsaure Kali, $C_4O_6 + HO.KO + C_4H_2O_8 + 4HO$, welches jetzt gewöhnlich unter dem Namen Kleesalz im Handel vorkommt, krystallisirt triklinometrisch. Es löst sich in 20 Thln. Wasser von 20° C.

Oxalsaurer Kalk, $C_4O_6 + 2CaO + 4HO$, scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und oxalsauren Alkalien als feines, weisses, krystallinisches Pulver ab. Er verliert an trockner Luft die Hälfte des Krystallwassers. In Wasser und Essigsäure ist er unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure löst er sich auf, und krystallisirt daraus beim Eindampfen. Der in den Pflanzenzellen häufig in quadratischen Krystallen abgeschiedene oxalsaure Kalk enthält 6 Aeq. Krystallwasser.

Oxalsaurer Baryt und Strontian sind in Wasser sehr wenig lösliche Salze. Oxalsaure Magnesia löst sich in Ammoniaksalzen leicht. Die oxalsauren Salze der schweren Metalle sind in Wasser fast alle unlöslich, lösen sich aber häufig in Oxalsäure und oxalsauren Salzen, womit sie Doppelsalze bilden.

Bernsteinsäure: $2\,HO\,.\,C_8H_4O_6$, oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

196. Diese Säure (auch Succinylsäure genannt) findet sich im Bernstein, dem Wermuth und zuweilen im thierischen Körper fertig gebildet; sie entsteht bei der Gährung mancher organischer Säuren, z. B. der Aepfelsäure, sowie bei der Oxydation der fetten Säuren, selbst der Buttersäure.

Man stellt sie entweder durch Erhitzen von Bernstein in eisernen Retorten dar, wobei sie sich verflüchtigt, und durch Abdampfen des Destillats in gelb gefärbten Krystallen erhalten wird, welche durch Behandlung mit Salpetersäure entfärbt werden, oder man gewinnt sie durch Gährung des äpfelsauren Kalkes (204.). Aepfelsaurer Kalk wird mit Wasser und faulem Käse drei Tage lang bei 30 bis 40° C. stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk verwandelt, welches durch Schwefelsäure in der Wärme zersetzt wird. Die Bernsteinsäure löst sich auf und wird durch Abdampfen in Krystallen gewonnen.

Die Krystalle sind farblose, monoklinometrische Prismen, in 25 Thln. kaltem und 3 Thln. kochendem Wasser löslich. Sie sublimiren schon beim Erhitzen auf 120 bis 130° C. unter Verlust von Wasser und gehen bei wiederholter Destillation vollständig in wasserfreie Bernsteinsäure, $C_8H_4O_6$, über.

Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 180° C. und siedet unter Zersetzung bei 235° C.

Die Bernsteinsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen: neutrale, $2\,MO\,.\,C_8H_4O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$,

und zweifach-saure, $MO\,.\,HO\,.\,C_8H_4O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\,.\,M\end{matrix}\right\}O_4$.

Ausserdem kennt man basische Salze der Säure. Die Salze der fixen Alkalien lösen sich leicht in Wasser, die der Erdalkalien sind schwer löslich.

197. Wasserfreie Bernsteinsäure: $C_8H_4O_6$. Man erhält dieses Anhydrid am leichtesten durch Destillation des Hydrats mit wasserfreier Phosphorsäure in farblosen Krystallen, die bei etwa 120° C. schmelzen und bei 250° C. sieden. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol. Kochendes Wasser verwandelt es in Bernsteinsäurehydrat.

198. Behandelt man die wasserfreie Bernsteinsäure mit Fünffach-Chlorphosphor, so entsteht neben Phosphoroxychlorid

Succinylchlorid, $C_8H_4O_4Cl_2$, welche durch fractionirte Destillation sich trennen lassen. Letzteres ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, von erstickendem Geruch. Es siedet bei etwa 190° C.; specif. Gewicht 1,39. An feuchter Luft liefert es wieder Krystalle von Bernsteinsäure.

Brenzweinsäure: $2HO . C_{10}H_6O_6$, oder $C_{10}H_6O_4\}O_4$.
H_2

199. Diese Säure bildet sich bei der Oxydation der Fettsäure (Brenzölsäure) mit Salpetersäure, sowie bei der trocknen Destillation der Weinsäure und des Weinsteins. Die Entstehung der Brenzweinsäure aus der Weinsäure erklärt sich durch die Gleichung:

$$2(C_8H_6O_{12}) = C_{10}H_6O_8 + 6CO_2 + 4HO.$$

Man erhitzt am besten ein Gemenge von Weinstein und Bimsstein allmälig in einer Retorte und vermischt das Destillat mit Wasser, worin die Brenzweinsäure sich löst und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Die Säure krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, sie schmilzt bei 100° C. und siedet bei 190° C.

200. Destillirt man die Säure mit glasiger Phosphorsäure, so verliert sie ihr Hydratwasser, und die wasserfreie Brenzweinsäure destillirt als ein farbloses schwer lösliches Oel über. Sie kocht bei 230° C. ohne Zersetzung. In Wasser ist sie kaum löslich, leicht aber in Weingeist; sie reagirt nicht sauer, verwandelt sich aber bei längerer Berührung mit Wasser wieder in gewöhnliche Brenzweinsäure. Die Brenzweinsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, die in Wasser grösstentheils löslich sind.

Korksäure: $2HO . C_{16}H_{12}O_6$, oder $C_{16}H_{12}O_4\}O_4$.
H_2

201. Die Korksäure entsteht bei der Behandlung des Korkes mit Salpetersäure, sowie auch gemengt mit anderen Säuren derselben Reihe, bei der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene fette Säuren, z. B. Margarinsäure, Stearinsäure oder Oelsäur .

Die Korksäure scheidet sich als die schwerlöslichste dieser Säuren zuerst in Krystallkörnern aus, welche getrocknet ein weisses erdiges Ansehen haben. Sie schmilzt bei 125° C. und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Sie ist in kaltem Was-

ser schwer löslich, leicht in heissem, und löst sich auch in Alkohol und Aether auf.

Von ihren Salzen kennt man nur eine Reihe, nämlich die neutralen Salze.

Fettsäure (Brenzölsäure): $2HO \cdot C_{20} H_{16} O_6$.

202. Die Fettsäure entsteht neben Capron- und Caprylsäure und Kohlenwasserstoffen bei der trocknen Destillation der Oelsäure. Das Destillat wird mit Wasser gekocht, worin sich die Fettsäure löst, und bei dem Erkalten in farblosen, glänzenden Krystallblättchen abscheidet. Durch Behandlung des Jalappenharzes (oder vielmehr der Rhodeoretinsäure) hat man eine der Brenzölsäure sehr ähnliche und isomere Säure erhalten, die Ipomsäure genannt wurde. Vielleicht sind beide Säuren identisch.

Die Fettsäure wurde endlich auch aus der Ricinölsäure (158.) durch schmelzendes Kalihydrat erhalten, wobei Wasserstoff und Capryl-Alkohol, $C_{16} H_{18} O_2$, frei werden:
$C_{36} H_{34} O_6 + 2 (KO . HO) = 2 KO . C_{20} H_{16} O_6 + C_{16} H_{18} O_2 + 2 H$.
Beim Erwärmen schmilzt sie bei 127° C. und in höherer Temperatur sublimirt sie unzersetzt. Die Säure löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Man kennt nur eine Reihe von Salzen derselben, nämlich neutrale Salze, $2MO \cdot C_{20} H_{16} O_6$. Die der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer löslich oder unlöslich.

Honigsteinsäure: $2HO \cdot C_8 O_6$, oder $\left.\begin{matrix} C_8 O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$.

203. Die Honigsteinsäure, auch Mellithsäure genannt, welche von den meisten organischen Säuren dadurch unterschieden ist, dass sie keinen Wasserstoff enthält, ausser in dem Hydratwasser, findet sich in einem seltenen Mineral, dem Honigstein, in gewissen Braunkohlenlagern. Der Honigstein ist honigsteinsaure Alaunerde; man zersetzt denselben mit kohlensaurem Ammoniak und dampft das gebildete honigsteinsaure Ammoniak unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak zur Krystallisation ein. Zuletzt fällt man durch salpetersaures Silberoxyd, und zersetzt das gebildete Silbersalz mit Salzsäure.

Die Honigsteinsäure krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die in der Wärme schmelzen; in Wasser ist sie sehr leicht löslich. Sie wird weder von kochender Salpetersäure noch von Schwefelsäure angegriffen.

Mit den Basen bildet sie neutrale und saure Salze.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Mellithsäure und liefert eine Brenzsäure (Pyromellithsäure), Wasser und Kohlensäure, während Kohle im Rückstand bleibt.

Säurehydrate mit 10 Aeq. Sauerstoff.

Aepfelsäure: $2\,HO\,.\,C_8H_4O_8$, oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

204. Die Aepfelsäure kommt in vielen Pflanzen, namentlich in den sauren Aepfeln, den Stachelbeeren, den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) und anderen sauren Früchten vor. Künstlich hat man sie aus Asparagin durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt; die Entstehung erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_8H_8N_2O_6 + 2\,NO_3 = C_8H_6O_{10} + 2\,HO + 4\,N.$$

Man gewinnt sie am besten aus dem Vogelbeersaft, den man mit Kalkmilch nahezu sättigt, doch so, dass er noch schwachsauer reagirt, worauf bei fortgesetztem Kochen der neutrale äpfelsaure Kalk als ein körniges Pulver sich absetzt. Das Kalksalz trägt man hierauf in verdünnte warme Salpetersäure, und erhält bei dem Erkalten sauren äpfelsauren Kalk in grossen Krystallen, welche wieder gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt werden. Das äpfelsaure Bleioxyd wird endlich durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die in Wasser gelöste Aepfelsäure durch Abdampfen erhalten.

Die Aepfelsäure krystallisirt schwierig in blumenkohlartigen Massen; sie schmilzt bei 83° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Sie zerfliesst an feuchter Luft und löst sich auch sehr leicht in Alkohol auf, sehr wenig in Aether.

Mit den Basen bildet sie mehrere Reihen von Salzen, besonders leicht aber neutrale Salze, $2\,MO\,.\,C_8H_4O_8$, und zweifachsaure Salze, $MO\,.\,HO\,.\,C_8H_4O_8$, worin nur 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten ist. Sehr leicht krystallisirt das saure äpfelsaure Ammoniak, $HO\,.\,NH_4O\,.\,C_8H_4O_8$,

in grossen rhombischen Prismen. Kalkwasser und Chlorcalcium fällen die Aepfelsäure nicht, ausser auf Zusatz von Alkohol. Das äpfelsaure Bleioxyd fällt durch doppelte Zersetzung als eine weisse käsige Masse nieder, welche beim Stehen in der Flüssigkeit sich in Krystalle verwandelt; in Wasser gekocht löst sich ein Theil auf, während der übrige Theil schmilzt.

In Berührung mit faulenden Körpern erleidet die Aepfelsäure in ihren Salzen eine Gährung, wobei neben Bernsteinsäure Essigsäure, Buttersäure und Kohlensäure entstehen.

Die Zersetzung kann nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$6\,(C_8H_6O_{10}) = 2\,(C_8H_6O_8) + C_8H_8O_4 + 3\,(C_4H_4O_4) + 12\,CO_2 + 4\,HO.$$

205. Erhitzt man die freie Aepfelsäure über 150° C., so verwandelt sie sich unter Verlust von Wasser in Fumarsäure, welche später in Folge einer isomeren Umwandlung in Maleïnsäure übergeht.

Die Fumarsäure, $2\,HO.C_8H_2O_6$, findet sich in manchen Pflanzen, wie z. B. in *Fumaria officinalis*, in dem isländischen Moos, in *Glaucium luteum* und in mehreren Schwämmen. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen glimmerähnlichen Schuppen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, sehr schwer in kaltem Wasser. Die Fumarsäure bildet mit Silberoxyd ein in Wasser unlösliches Salz, $2\,AgO.C_8H_2O_6$, welches beim Erhitzen wie Schiesspulver explodirt. Selbst die sehr verdünnten Lösungen von Fumarsäure fällen die Silberlösungen. Erhitzt man sie auf 200° C., so verflüchtigt sie sich, ohne zuvor zu schmelzen, verwandelt sich aber dabei in die isomere Maleïnsäure, $2\,HO.C_8H_2O_6$, welche in farblosen Säulen krystallisirt, bei 130° C. schmilzt und in höherer Temperatur (bei 160° C.) unter Entwickelung von Wasser sich in Maleïnsäureanhydrid, $C_8H_2O_6$, verwandelt, das bei 176° C. überdestillirt. Die Maleïnsäure ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen Blättchen. In Alkohol und Aether ist sie auch löslich. Wird sie längere Zeit auf der Temperatur von 130° C. erhalten, so verwandelt sie sich in eine krystallinische Masse von Fumarsäure. In dieser Weise lassen sich diese isomeren Säuren abwechselnd in einander überführen. Eine dritte beiden isomere Säure, die Aconitsäure (225.), lässt sich dagegen nicht in diese Säuren verwandeln.

Die Aepfelsäure, welche sich in den sauren Früchten findet, dreht die Polarisationsebene links, die Maleïnsäure und Fumar-

säure besitzen diese Eigenschaft nicht mehr; es giebt aber auch eine optisch unwirksame Aepfelsäure, welche in allen übrigen Eigenschaften mit der gewöhnlichen Aepfelsäure vollkommen übereinstimmt. Diese Säure erhält man, wie wir später sehen werden, aus optisch unwirksamem Asparagin.

Säurehydrate mit 12 Aeq. Sauerstoff.

Weinsäure: $2\,HO\,.\,C_8H_4O_{10}$, oder $C_8H_4O_8\}O_4$.
H_2

206. Die Weinsäure kommt in verschiedenen Früchten, namentlich aber in den Trauben vor. Man stellt sie aus dem Weinstein dar, welcher sich bei dem Lagern junger Weine als eine dicke Kruste an die Fässer absetzt. Der Weinstein besteht hauptsächlich aus zweifach-weinsaurem Kali und weinsaurem Kalk, welche in dem Traubensafte gelöst waren, in der, nach der Gährung, alkoholhaltigen Flüssigkeit aber nicht mehr löslich sind und sich allmälig abscheiden. Der Weinstein wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, und heisst hierauf Weinsteinrahm. Dieser wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, wobei weinsaurer Kalk niederfällt und einfach-weinsaures Kali gelöst bleibt, welches man durch Zusatz von Chlorcalcium gleichfalls in unlöslichen weinsauren Kalk verwandelt. Der weinsaure Kalk wird mit Schwefelsäure zerlegt, und die gelöste Weinsäure durch Eindampfen und Erkalten der Lösung in Krystallen erhalten.

Die Weinsäure krystallisirt in farblosen, monoklinometrischen Prismen, schmeckt sauer und etwas bitter, und ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, nicht in Aether.

Die in Wasser gelöste Säure bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts.

207. Die Weinsäure erleidet in der Wärme einige merkwürdige Veränderungen. Auf 170° C. erhitzt, schmilzt sie und verwandelt sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in Metaweinsäure, welche für sich und in ihren Salzen der Weinsäure isomer ist und eine durchsichtige, glasartige Masse bildet. Erhitzt man die geschmolzene Weinsäure auf etwa 180° C., so verliert sie Wasser; ersetzt man dieses von Zeit zu Zeit, so verwandelt sie sich in eine andere Säure, welche der Weinsäure isomer ist, aber nur halb so viel Basis neutralisirt, wie diese.

Diese Säure hat man Tartrilsäure genannt. Sie krystallisirt nicht, so wenig wie ihre Salze Erhitzt man Weinsäure rasch zum Schmelzen, bis sie nach einigen Minuten eine schwammige Masse bildet, so verliert sie 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in eine neue Säure, Tartrelsäure genannt, von der Formel $HO . C_8 H_3 O_9$, welche zerfliesslich ist, und mit 1 Aeq. Basis unkrystallisirbare Salze bildet. Erhitzt man dagegen die Weinsäure zuerst, bis sie sich aufbläht, und erhält sie hierauf längere Zeit bei einer Temperatur von 180° C., so erhält man wasserfreie Weinsäure oder Weinsäureanhydrid, $C_8 H_4 O_{10}$, als ein weisses Pulver, das in kaltem Wasser sich nicht löst.

Beim Kochen mit Wasser oder leichter noch beim Erwärmen mit Kalilauge werden alle vorhergehenden Säuren wieder in Weinsäure zurück verwandelt.

208. Die Weinsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale oder einfach-saure Salze,

$$2\,MO . C_8 H_4 O_{10}, \text{ oder } C_8 H_4 O_8 \Big\} \begin{matrix} M_2 \\ O_4 \end{matrix},$$

und zweifach-saure Salze,

$$MO . HO . C_8 H_4 O_{10}, \text{ oder } C_8 H_4 O_8 \Big\} \begin{matrix} HM \\ O_4 \end{matrix},$$

welche zum Theil eine bedeutende Anwendung in den Gewerben gefunden haben.

Neutrales weinsaures Kali, $2KO . C_8 H_4 O_{10} + HO$, krystallisirt in wasserhellen Säulen des monoklinometrischen Systems, die hemiëdrisch ausgebildet, in Wasser sehr leicht, schwierig in Weingeist löslich sind. Alle Säuren scheiden aus der concentrirten Lösung des Salzes saures weinsaures Kali ab, weshalb man das Salz zweckmässig zur Entsäuerung der Weine anwendet.

Das zweifach-weinsaure Kali, $KO . HO . C_8 H_4 O_{10}$, das man Weinstein nennt, wird, wie oben (206.) erwähnt, rein erhalten. Es bedarf 240 Thle. kaltes Wasser, aber nur 14 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. Beim Glühen liefert es eine kohlige Masse, aus der man mit Wasser reines kohlensaures Kali ausziehen kann.

Mit Natron bildet die Weinsäure gleichfalls ein neutrales und ein saures Salz, letzteres ist in Wasser viel leichter löslich als der Weinstein, weshalb man die Weinsäure als ein Mittel zur Unterscheidung von Kali und Natron anwenden kann.

Weinsaures Natron-Kali, $KO.NaO . C_8 H_4 O_{10} + 8HO$, auch Seignettesalz genannt, wird durch Neutralisation des

Weinsteins mit kohlensaurem Natron erhalten, und bildet grosse wasserhelle rhombische Säulen, die hemiëdrisch ausgebildet sind. In Wasser sind sie leicht löslich.

Weinsaurer Kalk, $2\,CaO\,.\,C_8H_4O_{10} + 8\,HO$. Die Weinsäure giebt mit Kalkwasser einen weissen, flockigen Niederschlag, der schnell krystallinisch wird und sich in kaltem Wasser fast gar nicht löst.

In Säuren löst sich der weinsaure Kalk leicht auf und wird durch Neutralisation mit Ammoniak nicht wieder gefällt, weil derselbe in Ammoniaksalzen löslich ist. Nach längerem Stehen scheiden sich indessen Krystalle von weinsaurem Kalk aus, wenn die Lösung einigermaassen concentrirt war. Auch in kalter Kalilauge löst sich der weinsaure Kalk auf und scheidet sich beim Kochen als eine gallertartige Masse aus. Das Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für die Weinsäure und dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, $KO\,.\,SbO_3C_8H_4O_{10} + HO$, oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\SbO_2\,.\,K\end{matrix}\right\}O_4 + HO$. Dieses gewöhnlich Brechweinstein genannte Salz wird durch Kochen des gereinigten Weinsteins mit Antimonoxyd dargestellt, und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden, rhombischen Octaëdern aus, welche sich in 14 Thln. kaltem Wasser lösen. Der Brechweinstein wirkt schon in geringeren Gaben brechenerregend, in grösseren giftig. Bei 100° C. verlieren die Krystalle 1 Aeq. Wasser, bei 200° C. aber noch weitere 2 Aeq. Bei dem Auflösen in Wasser erhält man wieder unveränderten Brechweinstein.

Boraxweinstein, $KO\,.\,BoO_3\,.\,C_8H_4O_{10}$, oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\BoO_2\,.\,K\end{matrix}\right\}O_4$.

Verdampft man eine wässerige Lösung von 1 Theil Borsäure und 2 Thln. Weinstein zur Trockne, so bleibt eine amorphe weisse Masse zurück, welcher man durch Weingeist überschüssige Borsäure entziehen kann. Sie schmeckt stark sauer, löst sich sehr leicht in Wasser; aus der Lösung scheiden Säuren weder Borsäure noch Weinstein ab.

Traubensäure: $2\,HO\,.\,C_8H_4O_{10}$.

209. Die der Weinsäure isomere und in vielen Beziehungen so ähnliche Traubensäure wurde bis jetzt nur selten aus manchen Sorten rohen Weinsteins (besonders italienischem) gewonnen. In geringer Menge findet sie sich jedoch fast immer im rohen Wein-

stein. Die Traubensäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in wasserhellen, schiefen, rhombischen Säulen, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten; sie ist in kaltem Wasser weit schwieriger löslich als die Weinsäure, ihre wässerige Lösung ist optisch unwirksam. Sie erleidet beim Erhitzen ähnliche Veränderungen wie die Weinsäure.

Die Traubensäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, welche denen der Weinsäure vollkommen entsprechen, sie sind aber nie hemiëdrich ausgebildet wie letztere. Charakteristisch für die Traubensäure ist die Eigenschaft derselben, mit Kalk ein in Wasser und in Ammoniaksalzen fast unlösliches Salz zu bilden. So fällt Traubensäure die Gypslösung, der Niederschlag löst sich zwar in Salzsäure auf, wird aber daraus durch Ammoniak wieder gefällt.

Antiweinsäure.

210. Neutralisirt man saures traubensaures Natron mit kohlensaurem Ammoniak, so krystallisiren bei dem Erkalten grosse, hemiëdrisch ausgebildete Krystalle. Ein Theil derselben besitzt genau die Form des Seignettesalzes (208.), andere sind ihnen zwar ähnlich, unterscheiden sich aber dadurch, dass bei ihnen andere hemiëdrische Flächen ausgebildet sind, so dass die einen Krystalle genau die Form des Spiegelbildes der anderen Krystalle sind. Sammelt man die einen Krystalle getrennt von den anderen, so findet man, dass die Säure derjenigen Krystalle, welche mit dem Seignettesalz vollkommen übereinstimmen, die gewöhnliche Weinsäure ist, und dass ihre Lösung die Polarisationsebene nach rechts dreht; die anderen Krystalle des Natronammoniakdoppelsalzes bewirken dagegen eine eben so grosse Drehung der Polarisationsebene nach links. Die darin enthaltene Säure, welche wir Antiweinsäure nennen, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsäure und die Traubensäure, und zeigt überhaupt für sich und in ihren Metallsalzen in Bezug auf Zusammensetzung, specifisches Gewicht, Löslichkeit und chemische Reaction nicht den geringsten Unterschied von der Weinsäure und ihren Salzen. Die einzigen Unterschiede, welche Weinsäure und Antiweinsäure und die entsprechenden Salze zeigen, sind folgende:

Beide krystallisiren in denselben Formen mit hemiëdrisch ausgebildeten Endflächen, und zwar so, dass gerade diejenigen Flächen der vollständigen Formen an der Weinsäure fehlen,

welche an der Antiweinsäure ausgebildet sind, und umgekehrt, so dass beiderlei Krystalle ihr gegenseitiges Spiegelbild sind. Mit organischen Basen, welche auch circularpolarisirend wirken, geben die Weinsäure und Antiweinsäure Salze mit verschiedenen Eigenschaften. Die in Wasser gelöste Antiweinsäure dreht die Polarisationsebene eben so stark nach der Linken, wie die Weinsäure unter denselben Verhältnissen nach der Rechten. Bringt man Weinsäure und Antiweinsäure, oder ihre Salze, in wässeriger Lösung zusammen, so vereinigen sie sich wieder zu Traubensäure, und bei dem Abdampfen erhält man meistens Krystalle von traubensauren Salzen; nur das Natronammoniakdoppelsalz und das Natronkalidoppelsalz scheiden sich bei der Krystallisation in zweierlei Salze, nämlich in die der Weinsäure und Antiweinsäure. Durch Erhitzen von weinsaurem Cinchonin bis nahe an dessen Zersetzungstemperatur verwandelt sich ein Theil der Weinsäure in Antiweinsäure, so dass aus dem erhitzten Salz Traubensäure erhalten werden kann.

Zersetzungsproducte der Weinsäure.

211. Weinsäure, Antiweinsäure und Traubensäure geben bei der trocknen Destillation dieselben Producte, welche alle nicht mehr circularpolarisirend wirken. Beim Erhitzen der Weinsäure über ihren Schmelzpunkt bläht sie sich stark auf, entwickelt erst Kohlensäure, Essigsäure, Aldehyd, Brenztraubensäure, während ein brauner Syrup bleibt, der bei höherer Temperatur Kohlenoxydgas, Brandöle und Brenzweinsäure entwickelt, während Kohle im Rückstand bleibt.

Die Brenztraubensäure, $C_6 H_4 O_6$, welche hierbei in reichlichster Menge auftritt, ist eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen nur theilweise unzersetzt flüchtig ist. Sie bildet mit 1 Aeq. Metalloxyd krystallinische Salze; beim Abdampfen der Lösungen in der Wärme hinterbleiben die Salze als gummiartige Massen.

Die Entstehung der Brenztraubensäure erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_8 H_6 O_{12} = C_6 H_4 O_6 + 2 CO_2 + 2 HO.$$

Die Brenztraubensäure zersetzt sich beim raschen Erhitzen in Brenzweinsäure und Kohlensäure:

$$2 (C_6 H_4 O_6) = C_{10} H_8 O_8 + 2 CO_2.$$

Nitroweinsäure.

212. Die Weinsäure löst sich in concentrirter Salpetersäure leicht auf und ein Zusatz von Schwefelsäure scheidet Nitroweinsäure in Gestalt einer kleisterartigen Masse ab. Durch Abpressen und Krystallisiren aus lauem Wasser erhält man sie in seideglänzenden farblosen Nadeln. Die Säure ist sehr unbeständig; schon in wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zerfällt sie besonders bei 30° C., indem Stickstoffoxyd und Kohlensäure entweicht, in Tartronsäure, $2\,HO\,.\,C_6\,H_2\,O_8$, welche in grossen Krystallen erhalten und beim Kochen nicht zersetzt wird. Erhitzt man sie dagegen auf 180° C. so entweicht Kohlensäure, und es bleibt ein glasartiger Rückstand von Glycollid, $C_4\,H_2\,O_4$:

$$C_6\,H_4\,O_{10} = C_4\,H_2\,O_4 + 2\,CO_2 + 2\,HO.$$

Das Glycollid ist in Wasser unlöslich, verwandelt sich aber beim Kochen damit bei längerer Einwirkung in eine Säure, welche mit der Glycolsäure isomer, wenn nicht identisch ist.

Milchsäurereihe.

213. Durch die allgemeine Formel $2\,HO\,.\,C_{2n}\,H_{2n-2}\,O_{10}$ ist eine Reihe homologer Säuren ausgedrückt, welche einander in ihrem Verhalten sehr ähnlich sind. Man kennt nur wenige Glieder derselben, nämlich:

Glycolsäure . . $2\,HO\,.\,C_8\,H_6\,O_{10}$ oder $C_8\,H_6\,O_8\Big\}O_4$,
H_2

Milchsäure . . $2\,HO\,.\,C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$ » $C_{12}\,H_{10}\,O_8\Big\}O_4$,
H_2

Leucinsäure . . $2\,HO\,.\,C_{24}\,H_{22}\,O_{10}$ » $C_{24}\,H_{22}\,O_8\Big\}O_4$.
H_2

Glycolsäure: $2\,HO\,.\,C_8\,H_6\,O_{10}$, oder $C_3\,H_3\,O_3\Big\}O_4$.
H_2

214. Die Glycolsäure wurde zuerst durch Behandlung des Glycocolls mit salpetriger Säure dargestellt:

$$2\,(C_4\,H_5\,NO_4) + 2\,NO_3 = C_8\,H_8\,O_{12} + 4\,N + 2\,HO.$$

Diese Bildungsweise entspricht der der Milchsäure aus Alanin. Durch Aether löst man die entstandene Glycolsäure und erhält beim Verdunsten der Lösung dieselbe als syrupdicke sehr saure Flüssigkeit.

Eine gleich zusammengesetzte Säure entsteht aus Glycollid (212.), wenn dieses längere Zeit mit Wasser gekocht wird; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt sie, wodurch sie von obiger Säure abweicht. Es ist nicht bestimmt, ob nicht auch die aus Glycocoll dargestellte Säure unter Umständen krystallisiren kann. Man hat endlich noch bei der Bereitung des Knallquecksilbers eine isomere Säure, Homolactinsäure genannt, als Nebenproduct erhalten. Sie wurde als syrupdicke Flüssigkeit dargestellt. Die beiden zuletzt erwähnten Säuren bilden mit Silberoxyd ein krystallinisches Salz, $2\,AgO\,.\,C_8H_6O_{10}$, während man aus der erst erwähnten Säure kein solches Salz erhalten kann. Die Glycolsäure bildet nur lösliche Salze.

Milchsäure: $2\,HO\,.\,C_{12}H_{10}O_{10}$, oder $C_{12}H_{10}\left.\begin{matrix}O_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

215. Die Milchsäure findet sich in der Flüssigkeit der thierischen Muskeln, im Magensaft, in der sauren Milch. Sie entsteht bei der Gährung des Zuckers unter gewissen Umständen, und ist daher in vielen gegohrenen sauren Flüssigkeiten enthalten, z. B. im Sauerkraut, sauren Gurken u. s. w. Man hat sie auch künstlich aus dem Alanin, $C_6H_7NO_4$, durch Behandlung mit salpeteriger Säure dargestellt:

$$2\,(C_6H_7NO_4) + 2\,NO_3 = C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,N + 2\,HO.$$

In reichlicher Menge lässt sich die Milchsäure aus Zucker darstellen, indem man denselben mit faulem Käse, geschlemmter Kreide und Wasser bei 30 bis 35° C. einige Tage stehen lässt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei zu einer festen Masse von milchsaurem Kalk, den man auspresst, aus kochendem Wasser umkrystallisirt und zuletzt durch Schwefelsäure zerlegt. Die freie Milchsäure sättigt man mit Zinkoxyd und erhält hierdurch schwer lösliches milchsaures Zinkoxyd, welches bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff freie Milchsäure liefert. Die in Wasser gelöste Milchsäure wird durch Abdampfen erhalten.

Die Milchsäure ist eine farblose syrupartige Flüssigkeit von stark saurem Geschmack; specif. Gewicht = 1,215. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss auf. Bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück und verwandelt sich bei 130° C., unter Verlust von 2 Aeq. Wasser, in Milchsäureanhydrid, welches beim Erkalten zu einer festen gelblichen Masse gesteht, die schon unter 100° C. schmilzt.

216. Das Milchsäureanhydrid, $C_{12}H_{10}O_{10}$, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung röthet die Lackmustinctur nicht. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser verwandelt sich dasselbe unter Aufnahme von Wasser in Milchsäure. Das Milchsäureanhydrid zersetzt sich bei 260° C. in Lactid, $C_{12}H_8O_8$, indem 2 weitere Aequivalente Wasser austreten.

Das Lactid krystallisirt in glänzend weissen rhombischen Tafeln. Auch das Lactid geht bei längerer Berührung mit Wasser wieder in Milchsäure über. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$C_{12}H_8O_8 = 2(C_4H_4O_2) + 4CO.$$

217. Die Milchsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale Salze, $2MO.C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{12}H_{10}O_8\}O_4$, und zweifachsaure Salze, $MO.HO.C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{12}H_{10}O_8\}O_4$.

Man kennt ausserdem einige basische Salze.

Milchsaurer Kalk, $2CaO.C_{12}H_{10}O_{10} + 10HO$. Dieses Salz, dessen Darstellung vorher erwähnt ist, krystallisirt in harten Körnern, welche aus concentrisch gruppirten kleinen Nadeln gebildet sind. In kaltem Wasser und Weingeist ist es schwer löslich, in kochendem Wasser und Weingeist löst es sich in jedem Verhältniss.

Saurer milchsaurer Kalk, $CaO.HO.C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO$, wird durch Eindampfen von neutralem milchsaurem Kalk mit überschüssiger Milchsäure in concentrisch faserigen Krystallen erhalten.

Milchsaures Zinkoxyd, $2ZnO.C_{12}H_{10}O_{10} + 6HO$. Dieses schwer lösliche Salz krystallisirt aus den warmen Lösungen leicht beim Erkalten in vierseitigen schief abgestumpften Prismen. In Alkohol ist es selbst in der Kochhitze fast unlöslich.

218. Die aus der Fleischflüssigkeit dargestellte, in ihrer Zusammensetzung mit der Milchsäure übereinstimmende und in ihren Eigenschaften ihr sehr ähnliche Säure zeigt einige Verschiedenheiten von der gewöhnlichen Milchsäure, welche wir nun näher anführen wollen. Vielleicht ist die Fleischmilchsäure einbasisch und nach der Formel $C_6H_6O_6$ zusammengesetzt.

Der fleischmilchsaure Kalk ist dem gewöhnlich milchsauren Kalk im Ansehen gleich, enthält aber nur 8 Aeq. Krystall-

wasser. In Wasser löst er sich schwieriger als der gewöhnlich milchsaure Kalk.

Das fleischmilchsaure Zinkoxyd enthält nur 4 Aeq. Krystallwasser und ist in Wasser, sowie auch in Alkohol weit leichter löslich, als das gewöhnlich milchsaure Zinkoxyd.

219. Die Milchsäure und ihre Salze liefern unter vielen Umständen, z. B. bei der trocknen Destillation oder durch Oxydationsmittel, Aldehyd und Kohlensäure oder Kohlenoxyd, weshalb man die Milchsäure als eine gepaarte Verbindung von Aldehyd mit Ameisensäure betrachtet hat:

$$C_{12} H_{12} O_{12} = 2 (C_2 H_2 O_1 + C_1 H_1 O_2).$$

In Berührung mit faulen Körpern verwandeln sich die milchsauren Salze bei einer Temperatur von 30 bis 35° C. unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoffgas in Buttersäure nach der Gleichung:

$$2\,CaO . C_{12} H_{10} O_{10} + HO = CaO . C_8 H_7 O_3 + CaO . CO_2 + 4\,H + 3\,CO_2.$$

Chinasäure: $2\,HO . C_{14} H_{10} O_{10}$, oder $C_{14} H_{10} O_8 \left\{ \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$.

220. Die Chinasäure wurde bis jetzt nur in der Chinarinde gefunden, in welcher sie an organische Basen und an Kalk gebunden vorkommt. Um die Chinasäure darzustellen, zieht man die Rinde mit Wasser aus, fällt die organischen Basen mit etwas Kalk, hierauf durch mehr Kalkhydrat, andere Stoffe, während der chinasaure Kalk in Lösung bleibt und durch Abdampfen krystallisirt gewonnen wird. Den chinasauren Kalk löst man wieder in Wasser auf und fällt daraus durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd ein schwerlösliches chinasaures Bleioxyd, welches, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die reine Chinasäure liefert.

Die Chinasäure krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen, die der Weinsäure ähnlich sehen; sie schmilzt bei 155° C. und erstarrt beim Erkalten amorph. In höherer Temperatur wird sie zersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether.

Die chinasauren Salze sind in Wasser grösstentheils löslich; am leichtesten erhält man die sauren Salze, doch existiren auch neutrale Salze, z. B. $2\,CuO . C_{14} H_{10} O_{10}$.

221. Behandelt man Chinasäure oder ihre Salze mit Schwefelsäure und Braunstein, so sublimirt ein flüchtiger, bei dem Erkalten in schön gelben Blättchen krystallisirender Körper, welcher Chinon genannt wird.

Das Chinon, $C_{12}H_4O_4$, bildet die Grundlage einer Reihe von Stoffen, welche theils durch Substitution, theils durch Aufnahme von Wasserstoff oder anderer Elemente aus demselben sich darstellen lassen. Das Chinon schmilzt beim Erwärmen schon unter 100° C. und sublimirt leicht. Es hat einen eigenthümlichen, jodartigen Geruch, löst sich in heissem Wasser mit dunkler Farbe, sowie auch in Alkohol und in Aether. Durch Behandlung mit Chlor erhält man daraus gechlorte Substitutionsproducte, deren letztes, das Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$, auch aus Indigo und den Salicylverbindungen durch Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten wird. Das Chloranil krystallisirt in glänzenden gelben Blättchen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Behandelt man Chinon mit Reductionsmitteln bei Gegenwart von Wasser, so nimmt es 2 Aeq. Wasserstoff auf und verwandelt sich in farbloses Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$. Am besten leitet man in eine warme Chinonlösung schwefelige Säure, bis die Lösung entfärbt ist, und erhält durch Verdunsten derselben das Hydrochinon in farblosen sechsseitigen Prismen krystallisirt, die in Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme, leicht löslich sind und einen süsslichen Geschmack besitzen. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Seine Bildung erklärt die Gleichung:

$$C_{12}H_4O_4 + 2HO + 2SO_2 = C_{12}H_6O_4 + 2SO_3.$$

Durch Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, verdünnte Salpetersäure u. s. w., wird dem Hydrochinon Wasserstoff entzogen, wodurch es in grünes Hydrochinon, $C_{24}H_{10}O_8$, übergeht, welches in grün glänzenden Krystallen, ähnlich wie Kolibrifedern, erhalten wird. Es löst sich in warmem Wasser leicht, schwierig in kaltem; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Das grüne Hydrochinon bildet sich auch, so oft Chinon und farbloses Hydrochinon zu gleichen Aequivalenten in Lösung vermischt werden, sowie es auch beim Kochen in Wasser in diese Bestandtheile wieder zerfällt.

Chinon und Hydrochinon geben bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, ersteres braunes Sulfohydrochinon, $C_{12}H_6S_2O_4$, letzteres gelbes Sulfohydrochinon, $C_{24}H_{12}S_2O_8$.

Aehnlich wie das Chinon verhalten sich die gechlorten Substitutionsproducte desselben, auch sie nehmen 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff auf und geben gechlorte Hydrochinone.

Säurehydrate mit 14 Aeq. Sauerstoff.

Citronensäure: $3\,HO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$, oder $C_{12}H_5\left.\begin{matrix}O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$.

222. Die Citronensäure findet sich im freien Zustande in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, z. B. den Stachelbeeren, Johannisbeeren, den Vogelbeeren, und mit Metalloxyden vereinigt in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, den Krappwurzeln und einigen anderen Wurzeln. Sie wird im Grossen aus den Citronen dargestellt, indem man ihren Saft mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und den niederfallenden citronensauren Kalk durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Man filtrirt nun von dem schwefelsauren Kalk ab und dampft die Lösung ein, worauf bei dem Erkalten die Citronensäure in grossen wasserhellen Säulen krystallisirt. Die Krystalle enthalten 2 Aeq. Krystallwasser. Sie verwittern an der Luft und verlieren bei 100° C. sämmtliches Krystallwasser.

Die Citronensäure löst sich sehr leicht in Wasser auf, sowie auch in Weingeist, aber nicht in Aether.

223. Die Citronensäure liefert mit den Basen drei Reihen von Salzen, in welchen entweder 1, 2 oder 3 Aeq. ihres Hydratwassers durch eine äquivalente Menge von Metalloxyden ersetzt sind. Von den neutralen Salzen (welche 3 Aeq. Metalloxyde enthalten) sind hauptsächlich die Alkalisalze in Wasser löslich. Von den übrigen sowohl die zweifach-, wie die dreifach-sauren.

Das neutrale citronensaure Kali, $3\,KO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$, wird durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali beim freiwilligen Verdunsten in wasserhellen Nadeln erhalten, die an der Luft zerfliessen, in Alkohol aber unlöslich sind. Setzt man zu diesem Salz doppelt so viel Säure, als es enthält, und verdunstet bei 40° C., so krystallisirt ein saures Salz,

$$KO\,.\,2\,HO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 4\,HO,$$

in grossen durchsichtigen Säulen, die in kochendem Weingeist löslich sind. Neutralisirt man dagegen 2 Thle. Citronensäure mit kohlensaurem Kali und setzt hierauf 1 Thl. Citronensäure

zu, so bleibt beim Verdunsten eine amorphe Masse des Salzes: $2\,KO\,.\,HO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$.

Sättigt man eine Auflösung von Citronensäure mit Kalkmilch, so scheidet sich aus concentrirten Lösungen neutraler citronensaurer Kalk, $3\,CaO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 4\,HO$, als ein feines Krystallpulver aus. In verdünnteren Lösungen aber findet der Niederschlag erst beim Kochen statt. In der Kälte löst sich dann der Niederschlag wieder auf. Der citronensaure Kalk löst sich in Salzsäure und Essigsäure auf und wird durch Ammoniak in der Kälte nicht wieder gefällt.

Das citronensaure Silberoxyd, $3\,AgO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$, fällt als ein weisser flockiger Niederschlag, der in dem Lichte sich leicht schwärzt; im kochenden Wasser löst er sich und krystallisirt bei dem Erkalten.

224. Schmilzt man Citronensäure mit Kalihydrat, so zerfällt sie in Oxalsäure und Essigsäure, nach der Gleichung: $C_{12}H_8O_{14} + 4\,KO = 2\,KO\,.\,C_4O_6 + 2\,(KO\,.\,C_4H_3O_3) + 2\,HO$.

In wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zersetzt sich die Säure unter Schimmelbildung. Bei dem Erhitzen schmilzt die Citronensäure bei 150° C., beim stärkeren Erhitzen bläht sie sich auf, entwickelt zuerst Wasser, Aceton und Kohlenoxydgas, während in der Retorte Aconitsäure bleibt, welche zuletzt eine weitere Zersetzung erleidet und in Citrakonsäure und Itakonsäure verwandelt wird.

225. Aconitsäure, $2\,HO\,.\,C_{12}H_4O_{10}$. Diese Säure kommt in verschiedenen Aconitumarten, sowie in *Equisetum fluviatile* fertig gebildet vor, und entsteht aus der Citronensäure, wie erwähnt, unter Austreten der Elemente von 2 Aeq. Wasser. Man stellt sie aus der Citronensäure am einfachsten dar, indem man sie vorsichtig erhitzt, bis ölartige Streifen in dem Retortenhals erscheinen, worauf man den Rückstand in Wasser löst, eindampft und durch Aether die Aconitsäure auszieht. Die Säure krystallisirt in weissen warzenförmigen Krystallen, die geruchlos und von angenehm saurem Geschmack sind. Die Säure löst sich leicht in Wasser, sowie auch in Alkohol und Aether. Bei dem Erhitzen schmilzt sie bei 140° C. und zersetzt sich bei 160° C. in Kohlensäure, Itakonsäure und Citrakonsäure, welche überdestilliren und bei dem Erkalten erstarren.

Die aconitsauren Salze sind in Wasser meistens löslich, die neutralen, von der Formel $2\,MO\,.\,C_{12}H_4O_{10}$, krystallisiren selten, während die sauren Salze öfters in Krystallen erhalten werden.

226. Citrakonsäure, $2\,HO\,.\,C_{10}H_4O_6$. Man stellt diese Säure am einfachsten unmittelbar aus der Citronensäure dar, indem man diese in einer Retorte stark erhitzt und das ölige Destillat nochmals rectificirt. Beim Stehen an der Luft krystallisirt die Citrakonsäure in farblosen vierseitigen Säulen. Die Säure schmilzt bei 80° C. und löst sich in Wasser sehr leicht auf. Erhitzt man sie in einer Retorte über ihren Schmelzpunkt, so destillirt zuerst Wasser und hierauf wasserfreie Citrakonsäure (Citrakonanhydrid), ohne Rückstand zu lassen, über, welche nach einiger Zeit sich wieder zu krystallinischem Citrakonsäurehydrat vereinigen. Die Citrakonsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale Salze, $2\,MO\,.\,C_{10}H_4O_6$, und saure Salze, $MO\,.\,HO\,.\,C_{10}H_4O_6$.

Die Entstehung der Citrakonsäure aus der Aconitsäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{12}H_6O_{12} = C_{10}H_6O_8 + 2\,CO_2.$$

227. Itakonsäure, $2\,HO\,.\,C_{10}H_4O_6$. Diese der Citrakonsäure isomere Säure erhält man gleichzeitig mit letzterer Säure bei der trocknen Destillation der Citronensäure, wobei sie durch Wasser, worin sie schwer löslich ist, von der beigemengten Citrakonsäure getrennt werden kann. Erhält man die Citrakonsäure längere Zeit bei 100° C., so verwandelt sie sich in Itakonsäure. Die Itakonsäure krystallisirt in farblosen Rhombenoctaëdern, sie schmilzt bei dem Erhitzen bei 161° C. und wird in höherer Temperatur in wasserfreie Citrakonsäure und in Wasser zersetzt, welche beide überdestilliren.

Auch sie bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und saure.

228. Mesaconsäure, $2\,HO\,.\,C_{10}H_4O_6$. Diese dritte, den beiden vorhergehenden isomere Säure entsteht aus der Citrakonsäure bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, wobei ein Theil derselben eine Zersetzung erleidet, während der Rest sich in die isomere Mesaconsäure verwandelt.

Die Mesaconsäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, bei 208° C. schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Mit den Basen bildet auch sie neutrale und zweifach-saure Salze.

Durch ihren Schmelzpunkt, ihr Verhalten bei der Destillation, sowie ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, zeigen sich die drei letzten Säuren wesentlich von einander verschieden.

Ihre nähere Constitution ist noch unbekannt, weshalb man die Ursache der Verschiedenheit derselben nicht kennt.

Mekonsäure: $3HO \cdot C_{14}HO_{11}$, oder $C_{14}HO_8\{H_3\}O_6$.

229. Die Mekonsäure wurde nur in dem Opium gefunden und lässt sich mit Wasser daraus ausziehen. Man neutralisirt die Lösung mit gepulvertem Marmor und fällt durch Chlorcalcium mekonsauren Kalk aus, den man, in warmem Wasser vertheilt, durch Salzsäure zersetzt, worauf bei dem Erkalten die Mekonsäure, aber noch kalkhaltig, anschiesst. Sie muss daher nochmals mit Salzsäure behandelt werden, wodurch ihr der Kalkgehalt vollständig entzogen wird.

Die Mekonsäure krystallisirt in weissen glimmerartigen Schuppen, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten, die bei 100° C. entweichen. Die Säure löst sich leicht in kochendem Wasser, aber schwierig in kaltem. In Alkohol und in Aether ist sie auch löslich.

Mit den Basen bildet sie verschiedene Salze, welche meist 1 oder 2 Aeq. Metalloxyde enthalten. Mit Silberoxyd bildet sie ein gelbes Salz, $3AgO \cdot C_{14}HO_{11}$, sowie ein weisses, saures Salz, $2AgO \cdot HO \cdot C_{14}HO_{11}$.

Die Mekonsäure ist ausgezeichnet durch die blutrothe Färbung, welche sie mit Eisenoxydlösung hervorbringt. Diese Reaction gleicht derjenigen der Schwefelcyanmetalle, doch wird die Färbung nicht durch Goldchlorid zerstört, wie die des Schwefelcyaneisens.

230. Die Mekonsäure verwandelt sich schon beim Kochen mit Wasser, leichter mit verdünnter Salzsäure, unter Entwickelung von Kohlensäure in Komensäure, $C_{12}H_4O_{10}$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_4O_{14} = C_{12}H_4O_{10} + 2CO_2.$$

Dieselbe Zersetzung findet auch beim Erhitzen der trocknen Mekonsäure auf 200° C. statt. Erhitzt man die zuerst gebildete Komensäure stärker, so wird auch diese zerstört, und unter Entwickelung von Kohlensäure sublimirt Brenzkomensäure, $C_{10}H_4O_6$. Beide Säuren haben noch die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben.

Die Komensäure, $2HO \cdot C_{12}H_2O_8$, ist zweibasisch, sie krystallisirt in farblosen harten Körnern, welche in kaltem Was-

ser schwer löslich sind. Mit den Basen bildet sie neutrale und zweifach-saure Salze.

Die Brenzkomensäure, $HO . C_{10} H_3 O_5$, ist einbasisch, krystallisirt in wasserhellen langen Nadeln, welche bei 120° C. schmelzen, aber schon bei 100° C. sich allmälig sublimiren lassen. Die Säure löst sich leicht in Wasser und in Alkohol auf und reagirt schwach sauer. Man kann sie in kaustischem Kali auflösen und erhält bei dem Erkalten wieder unverbundene Säure. Bei der Behandlung mit Brom liefert die Säure ein bromhaltiges Substitutionsproduct, $HO . C_{10} H_2 Br O_5$.

Säurehydrate mit 16 Aeq. Sauerstoff.

Zuckersäure: $2HO . C_{12} H_8 O_{14}$, oder $\left.\begin{matrix} C_{12} H_8 O_{12} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$.

231. Die Zuckersäure bildet sich bei dem Erhitzen von Zucker, Stärkmehl und ähnlichen Stoffen mit Salpetersäure bei wenig heftiger Einwirkung. Um sie darzustellen, erhitzt man 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure, bis die erste heftige Einwirkung stattgefunden hat, worauf man die Lösung längere Zeit bei einer Temperatur von 50° C. erhält. Man verdünnt zuletzt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kali und übersättigt mit Essigsäure, worauf nach einigen Tagen saures zuckersaures Kali in harten Krystallen anschiesst. Man neutralisirt dieses mit Kali, fällt mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd und zersetzt das niederfallende zuckersaure Kadmiumoxyd mit Schwefelwasserstoff, worauf man die Säure durch Eindampfen gewinnt. Die Zuckersäure hinterbleibt hierbei als eine gummiartige, spröde Masse, die schon bei 106° C. sich färbt und in höherer Temperatur vollständig zersetzt wird. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser und zerfliesst schon an feuchter Luft; in Weingeist ist sie auch leicht löslich, schwierig in Aether. Die Zuckersäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale und zweifach-saure; die ersteren sind in Wasser meist unlöslich, letztere lösen sich in Wasser auf und reagiren sauer. Mischt man sie mit salpetersaurem Silberoxyd und setzt wenig Ammoniak zu, so scheidet sich beim Erwärmen Silber aus, welches die Gefässwand spiegelnd überzieht.

Schleimsäure: $2\,HO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$, oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

232. Die Schleimsäure ist der Zuckersäure isomer und entsteht bei der Zersetzung der meisten Gummiarten, sowie des Milchzuckers mit Salpetersäure. Erwärmt man 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht, bis eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe beginnt, so scheiden sich beim Erkalten weisse sandartige Krystalle von Schleimsäure aus, die schwach säuerlich schmecken. Die Schleimsäure ist selbst in kochendem Wasser schwierig löslich und unlöslich in Weingeist. Mit den Basen bildet sie neutrale und zweifach-saure Salze. Beim Erhitzen schmilzt die Säure und liefert unter Aufblähen ein Sublimat von Brenzschleimsäure, $C_{10}H_4O_6$, deren Bildung durch die Gleichung

$$C_{12}H_{10}O_{16} = C_{10}H_4O_6 + 2\,CO_2 + 6\,HO$$

dargestellt wird.

Doppelsäuren.

233. Man kennt eine Anzahl von Säuren, welche durch Vereinigung zweier oder mehrerer Säuren entstanden sind. Dieselben sättigen stets weniger Basis, als die Säuren in freiem Zustande.

Besonders zahlreich sind die Doppelsäuren, welche man durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf andere Säuren gewinnt. Sie sind im Allgemeinen sehr beständig und lassen sich mit Wasser kochen, ohne zu zerfallen, während sie beim Erhitzen für sich über 100° C. zersetzt werden.

Man kann in diesen Doppelsäuren nicht mehr dieselben Radicale annehmen, wie in den organischen Säuren, aus welchen sie entstanden sind. In der Essigschwefelsäure, $C_4H_4O_4\,.\,2\,SO_3$, ist nicht mehr das Radical der Essigsäure, $C_4H_3O_2$, enthalten, denn die Säure enthält 2 Aeq. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Man kann dagegen annehmen, dass in dem Radical Acetyl, $C_4H_3O_2$, 1 Aeq. Wasserstoff durch SO_2 ersetzt wurde, so dass die Constitution der Säure durch das Schema

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_3\,.\,SO_3 + 2\,HO \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_4H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2\,.\,\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

sich ausdrücken liesse. In der Benzoëmilchsäure, welche einbasisch ist, kann man in ähnlicher Weise ein gepaartes Radical annehmen, welches aus Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, durch Substitution von H durch $C_6H_5O_4$ (hypothetisches Radical der einbasischen Milchsäure) abgeleitet wird; die Constitution der Benzoëmilchsäure lässt sich hiernach versinnlichen durch das Schema:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_4\\C_6H_5O_4\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_{14}H_4\\C_6H_5O_4\end{matrix}\right\}O_3 + HO.$$

Essigschwefelsäure:

$$2HO \,.\, C_4H_2O_2 \,.\, 2SO_3, \text{ oder } C_4H_2O_2 \,.\, 2\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

234. Diese Säure entsteht bei der Mischung von Essigsäure-Hydrat mit wasserfreier Schwefelsäure. Man erhitzt das Gemisch der beiden Säuren, verdünnt mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt der essigschwefelsaure Baryt, $2BaO \,.\, C_4H_2O_2 \,.\, 2SO_3$, in kleinen undurchsichtigen Blättchen. Löst man denselben in Wasser auf, was nur langsam geschieht, und fällt den Baryt genau durch Schwefelsäure aus, so wird die Essigschwefelsäure frei und durch Abdampfen der Lösung im leeren Raum in wasserhellen Säulen krystallisirt erhalten. Die Krystalle enthalten 3 Aeq. Krystallwasser, sie schmelzen bei 63° C. und lösen sich in Wasser sehr leicht auf. Die Säure ist sehr beständig, wird aber doch beim stärkeren Erhitzen zersetzt. Sie bildet mit den Basen neutrale, sämmtlich in Wasser lösliche Salze.

Benzoëschwefelsäure:

$$2HO \,.\, C_{14}H_4O_2 \,.\, 2SO_3, \text{ oder } C_{14}H_4O_2 \,.\, 2\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

235. Die Benzoëschwefelsäure bildet sich aus Benzoësäure und wasserfreier Schwefelsäure. Man verdünnt die Mischung beider Säuren mit Wasser und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, wobei der benzoëschwefelsaure Baryt in Wasser gelöst bleibt. Die concentrirte Lösung vermischt man mit Salzsäure, wodurch schwer löslicher, saurer benzoëschwefelsaurer Baryt abgeschieden wird, der durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. Fällt man aus der Lösung dieses Salzes den Baryt durch Schwefelsäure aus, so erhält man durch Abdampfen und Erkalten des Rückstandes die Benzoëschwefelsäure in Krystallen, die an feuchter Luft zerfliessen und beim Erhitzen erst über 100° C. zerse-

werden. Mit 2 Aeq. Basis bildet die Säure neutrale Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind, und mit 1 Aeq. Basis saure Salze, die meistens schwieriger sich lösen. Der neutrale benzoëschwefelsaure Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{14}H_4O_2\,.\,2\,SO_3$, krystallisirt schwierig in feinen Krystallen, während das saure Barytsalz, $BaO\,.\,HO\,.\,C_{14}H_4O_2\,.\,2\,SO_3$, wie oben erwähnt, leicht in Krystallen erhalten wird.

Zimmtschwefelsäure:

$$2\,HO\,.\,C_{18}H_6O_2\,.\,2\,SO_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{18}H_6O_2\,.\,2\,SO_2\\ H_2\end{matrix}\right\} O_4.$$

236. Die Säure kann durch Auflösen von Zimmtsäure in rauchender Schwefelsäure erhalten werden, und wird zuerst an Baryt gebunden. Nachdem das Barytsalz durch Umkrystallisiren rein erhalten worden ist, wird die Säure mit verdünnter Schwefelsäure von dem Baryt getrennt. Sie krystallisirt aus Wasser nicht, sondern bleibt bei dem Verdunsten ihrer Lösung als eine amorphe Masse zurück; aus der alkoholischen Lösung wird sie aber in Krystallen erhalten.

Mit 2 Aeq. Basen bildet die Säure neutrale Salze, und mit 1 Aeq. Basis saure Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind.

Bernsteinschwefelsäure:

$$3\,HO\,.\,C_8H_3O_5\,.\,2\,SO_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\,.\,2\,SO_2\\ H_3\end{matrix}\right\} O_6.$$

237. Die Bernsteinschwefelsäure wird in derselben Weise wie die vorhererwähnten Säuren dargestellt und bildet warzenförmige Krystalle von saurem Geschmack. Schon beim Kochen mit Wasser beginnt die Säure in freie Schwefelsäure und Bernsteinsäure zersetzt zu werden. Mit 3 Aeq. Basis bildet sie neutrale, meist in Wasser lösliche Salze. Man kennt ausserdem noch saure Salze, welche 2 Aeq. Basis enthalten.

Sulfophenylsäure (phenylschwefelige Säure):

$$HO\,.\,C_{12}H_5\,.\,S_2O_5, \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\,.\,2\,SO_2\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$$

238. Diese Säure bildet sich bei dem Erwärmen von Benzol (Phenylwasserstoff) mit rauchender oder concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt das Gemisch mit Wasser und sättigt die gelöste Säure mit Baryt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt das Barytsalz, $BaO\,.\,C_{12}H_5\,.\,S_2O_5$, in zusammenhängenden

Massen. Die Säure lässt sich durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Eindampfen krystallisirt erhalten.

Das Sulfophenylchlorür, $C_{13}H_5 . 2SO_2 . Cl$, wird durch Destillation eines sulfophenylsauren Salzes mit Phosphoroxychlorid als farblose ölige Flüssigkeit von 1,378 specif. Gewicht erhalten. Es siedet bei 154° C., löst sich in Alkohol, nicht in Wasser, wovon es nur langsam zersetzt wird. Durch Alkalien wird es schnell in sulfophenylsaures Salz und Chlormetall verwandelt.

Die Sulfophenylsäure ist von den vorhergehenden Doppelsäuren wesentlich dadurch verschieden, dass sie noch das primäre Radical Phenyl enthält.

Phenylschwefelsäure: $HO . C_{12}H_5O . 2SO_3$, oder $\left.\begin{matrix}2SO_2\\H . C_{12}H_5\end{matrix}\right\} O_4$.

238 b. Die Phenylschwefelsäure (Carbolschwefelsäure), welche zwei Aequivalente Sauerstoff mehr enthält als die vorhergehende Säure, bildet sich bei dem Vermischen von Phenylsäure (Carbolsäure) mit concentrirter Schwefelsäure. Durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt erhält man löslichen phenylschwefelsauren Baryt, $BaO . C_{12}H_5O . 2SO_3 + 4HO$, welcher in Nadeln krystallisirt, und aus dem man die Säure durch Schwefelsäure abscheiden kann; sie zerfällt aber leicht in Schwefelsäure und Phenylsäure.

Die Phenylschwefelsäure entspricht in ihren Verhältnissen nicht sowohl den vorhergehenden Doppelsäuren, sondern den sauren Verbindungen der Alkohole mit Schwefelsäure (Aetherschwefelsäuren).

Benzoëmilchsäure: $HO . C_{20}H_9O_7$, oder $\left.\begin{matrix}C_{20}H_9O_6\\H\end{matrix}\right\} O$.

239. Diese Säure bildet sich bei dem Erhitzen von Benzoësäure und Milchsäure, wobei 2 Aeq. Wasser sich verflüchtigen: $2C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} = 2C_{20}H_{10}O_8 + 4HO$. Die Säure bildet farblose glänzende Krystalle, die schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Bei dem Erhitzen schmilzt sie leicht, erleidet aber in höherer Temperatur eine Zersetzung. Mit den Basen bildet sie nur lösliche Salze.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele der früher beschriebenen sauerstoffreichen Säuren ähnliche Doppelsäuren sind, deren nähere Bestandtheile man indessen noch nicht kennt. So kann man z. B. die Weinsäure als eine Doppelsäure von Oxalsäure

und Essigsäure betrachten, in welche beide Säuren sie beim Erhitzen mit Alkali zerfällt: $C_8H_6O_{12} = 2\,HO\,.\,C_4O_6 + HO\,.\,C_4H_3O_3$.

Benzoglycolsäure: $HO\,.\,C_{18}H_7O_7$, oder $C_{18}H_7O_6\}_{H}O_2$.

240. Diese der Benzoëmilchsäure homologe Säure entsteht aus der Hipursäure, $C_{18}H_9NO_6$, bei der Behandlung mit salpeteriger Säure, oder beim Einleiten von Chlor in die Lösung der Hippursäure in Kali:

$$C_{18}H_9NO_6 + NO_3 = C_{18}H_8O_8 + HO + 2N.$$

Die Benzoglycolsäure scheidet sich hierbei in farblosen Prismen ab, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Sie bildet mit 1 Aeq. Basis neutrale, krystallisirbare Salze. Das Kalksalz, $CaO\,.\,C_{18}H_7O_7$, krystallisirt in farblosen feinen Nadeln und bildet gern übersättigte Lösungen.

Die Säure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzoësäure und Glycolsäure:

$$C_{18}H_8O_8 + 2\,HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_4O_6.$$

Sie ist der Insolinsäure (180.) isomer.

II. Alkohole und deren Verwandlungen.

241. Eine sehr wichtige Classe von organischen Körpern, als deren Typus man den bei der Gährung des Zuckers entstehenden Wein-Alkohol betrachten kann, bezeichnet man mit dem Namen Alkohole. Sie enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und verhalten sich neutral gegen Lackmustinctur; im Dampfzustande nimmt 1 Aeq. derselben 4 Volume ein.

Am besten sind die Alkohole durch die Eigenschaft charakterisirt, durch Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine organische Säure überzugehen. Es geschieht dies nicht immer gleichzeitig; man kann dem Alkohol zuerst 2 Aeq. Wasserstoff wegnehmen, wodurch man den sogenannten Aldehyd erhält; durch die Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff verwandelt sich der Aldehyd in eine Säure. Jedem Alkohol entspricht sonach eine Säure und ein Aldehyd, sowie man auch umgekehrt zu jeder Säure einen Alkohol annehmen kann.

Man kann die Alkohole als Hydrate organischer Oxyde betrachten, ähnlich wie man die Säuren zusammengesetzt ansieht, doch sind die Radicale der Alkohole Kohlenwasserstoffe. Der Weingeist (Aethyl-Alkohol) kann sonach als das Oxydhydrat des Radicals Aethyl ($C_4 H_5$) betrachtet werden, wonach seine rationelle Formel durch das Schema $C_4 H_5 O + HO$ ausgedrückt ist.

Wie die Säuren leiten sich auch die Alkohole von der Grundform $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ ab, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch ein Alkohol-

radical vertreten wird. Die rationelle Formel des Weingeistes wird nach dieser Theorie durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} O_2$ dargestellt.

Man kennt jetzt eine ziemlich grosse Anzahl von Alkoholen, wovon die Mehrzahl den fetten Säuren entspricht, nämlich:

Methylalkohol (Holzgeist)	$C_2 H_4 O_2$
Aethylalkohol (Weingeist)	$C_4 H_6 O_2$
Propylalkohol	$C_6 H_8 O_2$
Butylalkohol	$C_8 H_{10} O_2$
Amylalkohol (Kartoffelfuselöl) . . .	$C_{10} H_{12} O_2$
Capronylalkohol	$C_{12} H_{14} O_2$
Caprylalkohol	$C_{16} H_{18} O_2$
Cetylalkohol (Aethal)	$C_{32} H_{34} O_2$
Cerylalkohol (Cerotin)	$C_{54} H_{56} O_2$
Melissylalkohol (Melissin)	$C_{60} H_{62} O_2$

Benzalkohol	$C_{14} H_{18} O_2$
Cuminalkohol	$C_{20} H_{14} O_2$
Zimmtalkohol (Styron)	$C_{18} H_{10} O_2$
Allylalkohol (Acrylalkohol)	$C_6 H_6 O_2$

Anisalkohol	$C_{16} H_{10} O_4$
Glycolalkohol	$C_4 H_6 O_4$
Glycerin	$C_6 H_8 O_6$

242. Aus einem jeden dieser Alkohole leitet sich eine grosse Anzahl von Verbindungen ab, welche das unveränderte Alkoholradical enthalten, sowie ferner entfernter stehende Verwandlungsproducte, in denen das Alkoholradical selbst eine Veränderung erlitten hat.

Von ersteren Verbindungen führen wir folgende, beispielsweise an:

		Grundform	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$
Radical Aethyl	$C_4 H_5$	oder	$\left.\begin{matrix}C_4 H_5\\C_4 H_5\end{matrix}\right\}$
Aethylamyl	$C_4 H_5 + C_{10} H_{11}$	„	$\left.\begin{matrix}C_4 H_5\\C_{10} H_{11}\end{matrix}\right\}$
Aethylwasserstoff	$C_4 H_5 + H$	„	$\left.\begin{matrix}C_4 H_5\\H\end{matrix}\right\}$
Zinkäthyl	$C_4 H_5 + Zn$	„	$\left.\begin{matrix}C_4 H_5\\Zn\end{matrix}\right\}$

Zinnäthyl	$C_4H_5 + Sn$	oder	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Sn\end{matrix}\right\}$
Aethylchlorür	C_4H_5Cl	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$
Aethylbromür	C_4H_5Br	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}$
Aethyljodür	C_4H_5J	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\J\end{matrix}\right\}$
Aethylcyanür	C_4H_5Cy	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cy\end{matrix}\right\}$
Aethylsulfür	C_4H_5S	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\S\end{matrix}\right\}$
Aethylseleniür	C_4H_5Se	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Se\end{matrix}\right\}$
Aethyltelluriet	C_4H_5Te	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Te\end{matrix}\right\}$
Propionon	$C_4H_5 + C_6H_5O_2$	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_6H_5O_2\end{matrix}\right\}$

Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Aethyloxyd	C_4H_5O	oder	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$
Aethylamyloxyd . . .	$C_4H_5O + C_{10}H_{11}O$	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$
Alkohol	$C_4H_5O + HO$	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Kaliumalkoholat . . .	$C_4H_5O + KO$	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2$
Salpetersäureäther .	$C_4H_5O + NO_5$	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$
Essigsäureäther . . .	$C_4H_5O + C_4H_3O_3$	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$
Aethyldithionsäure .	$C_4H_5 . S_2O_5 + HO$	„	$C_4H_5 . S_2O_4 \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Grundform $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ oder $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se_2$

Aethylsulfür	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$

Mercaptan . . . . . $C_4H_5S + HS$ oder $C_4H_5\}S_2$ (H)

Mercaptide . . . . . $C_4H_5S + MS$ „ $C_4H_5\}S_2$ (M)

Schwefelcyanäthyl . . . . $C_4H_5 + C_2NS_2$ „ $C_4H_5\}S_2$ (Cy)

Selenmercaptan . . . . . $C_4H_5Se + HSe$ „ $C_4H_5\}Se_2$ (H)

Grundform $H_2\}O_4$ (H_2)

Aetherschwefelsäure . . $C_4H_5O.SO_3 + HO.SO_3$ oder $H.C_4H_5\}O_4$ (S_2O_4)

Schwefelsäureäther . . . $C_4H_5O.SO_3$ „ $2\,C_4H_5\}O_4$ (S_2O_4)

Aetheroxalsäure . . . . . $C_4H_5O.C_2O_3 + HO.C_2O_3$ „ $H.C_4H_5\}O_4$ (C_4O_4)

Oxalsäureäther . . . . . $C_4H_5O.C_2O_3$ „ $2\,C_4H_5\}O_4$ (C_4O_4)

Aethersulfokohlensäure . $C_4H_5O.CS_2 + HO.CS_2$ „ $H.C_4H_5\}O_2S_2$ (C_2S_2)

Oxalsäure - Aethylmethyläther . . . . . $C_4H_5O.C_2O_3 + C_2H_3O.C_2O_3$ „ $C_2H_3.C_4H_5\}O_4$ (C_4O_4)

Grundform $H_3\}O_6$ (H_3)

Aethylmeconsäure . . . . $C_4H_5O.2HO.C_{14}HO_{11}$ oder $H_2.C_4H_5\}O_6$ ($C_{14}HO_8$)

Biäthylcyanursäure . . . $2\,C_4H_5O.HO.Cy_3O_3$ „ $H.2C_4H_5\}O_6$ (Cy_3)

Cyanursäureäther . . . . $3\,C_4H_5O.Cy_3O_3$ „ $3\,C_4H_5\}O_6$ (Cy_3)

Hieran reihen wir die Verbindungen des Aethyls mit Stickstoff, Phosphor, Arsen und vielen Metallen, wovon wir folgende anführen:

Aethylamin . . . . . $C_4 H_7 N$ oder $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Diäthylamin . . . . . $C_8 H_{11} N$ „ $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$

Triäthylamin . . . . . $C_{12} H_{15} N$ „ $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$

Teträthylammonium-oxydhydrat . . . . . $C_{16} H_{20} NO + HO$ „ $N(C_4H_5)_4 \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Arsenbiäthyl (Aethylkakodyl) . . . . . $(C_4H_5)_2 As$ „ $\left.\begin{matrix} (C_4H_5)_2As \\ (C_4H_5)_2As \end{matrix}\right\}$

Arsentriäthyl . . . . . $(C_4H_5)_3 As$

Antimontriäthyl . . . . . $(C_4H_5)_3 Sb$

Antimonteträthyloxydhydrat . . . . . $(C_4H_5)_4 SbO + HO$ „ $Sb(C_4H_5)_4 \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Wismuthtriäthyl . . . . . $(C_4H_5)_3 Bi$

Wismuthäthylchlorür . . $C_4H_5 Bi . Cl_2$

Quecksilberäthylchlorür $C_4H_5 Hg_2 . Cl$.

Ferner lassen sich die Alkoholradicale an die Stelle von Wasserstoff in viele organische Basen oder Amide einführen.

243. Von den im Vorhergehenden angeführten Verbindungen der Alkoholradicale wollen wir besonders die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten und die Aethersäuren hervorheben. Erstere sind neutrale flüchtige, meist flüssige oder doch leicht schmelzbare Stoffe. Säuren verändern sie nicht, im Gegentheil begünstigen starke Säuren die Entstehung derselben, aber Alkalien (oder überhaupt starke Basen) zersetzen sie unter Ausscheidung des Alkohols in ein Metallsalz der darin enthaltenen Säure. In Wasser sind sie meistens unlöslich oder doch schwer löslich, in Weingeist oder Aether leicht löslich.

Man kann sie ihrer Zusammensetzung nach mit den Salzen der Säuren vergleichen, und sie enthalten ebensoviele Aequivalente des Alkoholradicals wie Metalle in den neutralen Salzen. Die einbasischen Säuren geben daher neutrale Aetherarten mit 1 Aeq. Alkoholradical, die zweibasischen Säuren mit 2, die dreibasischen Säuren mit 3 Aeq. Alkoholradical. Ihre Constitution entspricht

der der Salze; man hat z. B. folgende Aetherarten ein-, zwei- und dreibasischer Säuren:

Essigsäure-Methyläther	$C_4H_3O_3 + C_2H_3O$	oder	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$
Essigsaures Kali	$C_4H_3O_3 + KO$	„	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$
Bernsteinsäure-Aethyläther	$C_8H_4O_6 + 2C_4H_5O$	„	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$
Bernsteinsaures Kali	$C_8H_4O_6 + 2KO$	„	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\2\,K\end{matrix}\right\}O_4$
Citronensäure-Methyläther	$C_{12}H_5O_{11} + 3C_2H_3O$	„	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\3\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_6$
Citronensaures Kali	$C_{12}H_5O_{11} + 3KO$	„	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\3\,K\end{matrix}\right\}O_6$

Diese neutralen Aetherarten entstehen häufig beim Zusammenbringen der Säure mit den Alkoholen, besonders der stärkeren Säuren; ihre Bildung wird durch eine höhere Temperatur begünstigt; es wird hierbei Wasser frei. Oxalsäure und Methylalkohol vereinigen sich z. B. beim Erwärmen zu Oxalsäure-Methyläther, nach der Gleichung:

$$C_4H_2O_8 + 2\,C_2H_4O_2 = C_8H_6O_8 + 4\,HO.$$

Schwächere Säuren bilden solche Aetherarten nur, wenn man der Mischung der Säure mit dem Alkohol eine stärkere Mineralsäure zusetzt, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure. Man kann dann durch Zusatz von Wasser die gebildete Aetherart abscheiden und sie durch Destillation über Magnesia oder Bleioxyd von beigemengter Säure befreien. Leitet man z. B. in eine Lösung von Benzoësäure in Weingeist Chlorwasserstoffsäuregas und erwärmt einige Zeit, so entsteht Benzoësäure-Aethyläther, der durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden kann. Die Verbindung entsteht hierbei nicht unmittelbar bei der Berührung von Benzoësäure mit Alkohol, sondern es bedarf der Gegenwart von Salzsäure (oder Schwefelsäure) und einer gewissen Zeit.

Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Aetherarten ist die Behandlung der Silbersalze der Säuren mit den Jodüren der Alkoholradicale, wobei Jodsilber entsteht, während die Stelle des Silbers in dem Salz durch das Alkoholradical eingenommen wird.

Pyrophosphorsaures Silberoxyd giebt beim Erwärmen mit Aethyljodür Pyrophosphorsäure-Aethyläther und Jodsilber:

$$PO_7Ag_2 + 2\,C_4H_5J = PO_7(C_4H_5)_2 + 2\,AgJ.$$

Auch durch Destillation eines Gemenges von ätherschwefelsaurem Kali mit den Alkalisalzen vieler Säuren erhält man die flüchtigen neutralen Aetherarten; essigsaures Kali und ätherschwefelsaures Kali geben schwefelsaures Kali und Essigsäure-Aether, der sich verflüchtigt:

$$C_4H_3KO_4 + S_2O_8 . C_4H_5 . K = S_2O_8K_2 + C_8H_8O_4.$$

Neutrale Aetherarten bilden sich endlich noch sehr leicht beim Zusammenkommen der Chloride mit den Alkoholen.

Benzoylchlorid und Weingeist geben leicht Benzoësäure-Aether und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_{14}H_5O_2Cl + C_4H_6O_2 = C_{18}H_{10}O_4 + HCl.$$

244. Die Aethersäuren entsprechen in ihrer Zusammensetzung den sauren Metallsalzen der mehrbasischen Säuren, wenn man darin die Metalle durch eine äquivalente Anzahl von Alkoholradicalen vertreten denkt:

Aetherweinsäure	$C_8H_4O_{10}$	$+ C_4H_5O$ $+ HO$	od.	$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ H . C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$
Saures weinsaures Kali	$C_8H_4O_{10}$	$+ KO$ $+ HO$	„	$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ H . K \end{matrix}\right\} O_4$
Amyläthercitronensäure	$C_{12}H_5O_{11}$	$+ C_{10}H_{11}O$ $+ 2\,HO$	„	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_2 . C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_6$
Saures citronensaures Kali	$C_{12}H_5O_{11}$	$+ KO$ $+ 2\,HO$	„	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_2 . K \end{matrix}\right\} O_6$

Die Aethersäuren entstehen gewöhnlich schon beim Digeriren der Säurehydrate oder der wasserfreien Säuren mit den Alkoholen, die Bildung der schwächeren Aethersäuren wird durch Gegenwart stärkerer Mineralsäuren gleichfalls begünstigt. Sie vereinigen sich mit den Basen und sättigen sie; überschüssige Alkalien zerlegen sie öfters, doch nicht immer, in ein Alkalisalz und den Alkohol.

Methyläthersalicylsäure wird z. B. durch überschüssiges Kali in salicylsaures Kali und Methylalkohol zerlegt.

245. Die Verbindungen der Alkoholradicale mit Chlor, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, Selen und Tellur sind gleichfalls flüchtige, neutrale Körper, meist Flüssigkeiten, oder leicht schmelzbare feste Körper. Sie entstehen ähnlich wie die neutralen Aetherarten; entweder durch Behandlung der Alkohole mit

den Wasserstoffsäuren, oder durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel-, Cyan-, Selen- oder Tellurkalium. Sie werden meistens nicht durch Säuren, aber durch Alkalien zersetzt.

246. Verwandlungen der Alkohole. Durch Substitution leiten sich aus den Alkoholradicalen neue, secundäre Radicale ab, welche zum Theil den primären Radicalen entsprechende Verbindungsverhältnisse zeigen. Besonders durch Chlor lässt sich der Wasserstoff der Alkoholradicale theilweise oder ganz vertreten. In dem Methylchlorür, C_2H_3Cl, kann man z. B. 1, 2, oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzen, wodurch das Monochlormethylchlorür $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$, das Bichlormethylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_2H\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl$ und das Trichlormethylchlorür oder der Zweifach-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, entstehen.

Durch Oxydationsmittel werden die Alkohole zuerst in Aldehyde und später in die entsprechenden Säuren verwandelt. Bei dem Uebergang in Aldehyde werden ihnen 2 Aeq. Wasserstoff entzogen, während bei der Verwandlung in Säuren ausserdem noch 2 Aeq. Sauerstoff eintreten. Der Aethylalkohol, $C_4H_6O_2$, geht durch Oxydationsmittel in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, später in Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über. Das Radical Aethyl, C_4H_5, wird hierbei, indem 2 Aeq. Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt werden, in das Radical Acetyl, $C_4H_3O_2$, verwandelt. Man kann daher aus jedem Alkohol die entsprechende Säure, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthält, darstellen.

Ferner kann man aus jedem Alkohol noch eine andere Säure darstellen, welche 2 Aeq. Kohlenstoff mehr enthält, indem man die Cyanverbindung des Alkoholradicals durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Kali in der Wärme zersetzt.

Aus Aethylcyanür, $C_4H_5 . C_2N$, erhält man auf diese Weise Propionsäure, nach der Gleichung:

$$C_4H_5 . C_2N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3.$$

Wir haben schon früher (113.) angeführt, dass diese Säureradicale gepaarte Verbindungen eines Alkoholradicals mit C_2O_2 sind. Das Radical der Propionsäure, $C_6H_5O_2$, besteht aus $C_4H_5 . C_2O_2$. Das Cyan in dem Cyanäthyl geht bei dieser Behandlung in C_2O_2 über, welches mit dem Aethyl verbunden bleibt.

Methylalkohol (Methyloxydhydrat):

$$C_2H_3O + HO, \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

247. Der Methylalkohol, gewöhnlich Holzgeist genannt, entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes, und Verbindungen des Radicals Methyl, aus denen man Holzgeist darstellen kann, kommen in der Natur fertig gebildet vor, z. B. in dem Gaultheriaöl.

Man gewinnt den Holzgeist, indem man die bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene wässerige Flüssigkeit, welche neben dem Methylalkohol, Essigsäure, Aceton, brenzliche Oele und andere Stoffe enthält, mit Kalk neutralisirt und abermals destillirt. Dieser käufliche Holzgeist wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, welches mit dem Methyloxydhydrat sich verbindet, so dass man die übrigen Substanzen durch Erhitzen im Wasserbade verflüchtigen kann, worauf der Rückstand nach Zusatz von Wasser beim Erhitzen Methylalkohol überdestilliren lässt, den man durch mehrmalige Rectificationen über Aetzkalk wasserfrei erhält. Am reinsten stellt man aber denselben aus käuflichem Holzgeist dar, indem man aus diesem zuerst oxalsaures Methyloxyd gewinnt, welches mit Kali zerlegt, reines Methyloxydhydrat liefert.

Der Methylalkohol ist eine farblose dünne Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht bei + 4° C., er siedet bei 60,5° C. und mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Er ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer Flamme. Durch den Sauerstoff der Luft wird er bei Gegenwart von Platinschwarz in Ameisensäure verwandelt.

Dieselbe Verwandlung erleidet er durch Braunstein und Schwefelsäure, oder beim Erhitzen mit Kalikalk, in letzterem Falle unter Freiwerden von Wasserstoffgas:

$$C_2H_4O_2 + 2HO = C_2H_2O_4 + 4H.$$

Methyläther (Methyloxyd):

$$C_2H_3O, \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2.$$

248. Man erhält den Methyläther durch Behandlung von Holzgeist mit (4 Thln.) concentrirter Schwefelsäure; man destillirt das Gemenge und leitet die Dämpfe durch Kalilauge, welche

schwefelige Säure und andere Stoffe zurückhält, und verdichtet das entweichende Gas in einer Kältemischung.

Der Methyläther ist ein farbloses Gas von ätherischem Geruch, das bei -21° C. sich zu einer Flüssigkeit verdichtet. Wasser löst 37 Volume desselben, Weingeist und Holzgeist noch mehr.

Das specif. Gewicht des Gases ist 1,617; nach der Formel C_2H_3O wäre es auf 2 Volume condensirt, nach der anderen Formel $C_4H_6O_2$ aber auf 4 Volume.

$$\text{Methyl: } C_2H_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}.$$

249. Das Radical, welches diesen Verbindungen zu Grunde liegt, wird durch Zersetzung des Jodmethyls mittelst Zink, sowie durch die Zersetzung des essigsauren Kalis mittelst des galvanischen Stroms gewonnen. Um es darzustellen, schliesst man Jodmethyl mit Zink in eine Glasröhre ein und erhitzt dieselbe auf etwa 150° C., wobei das Jod sich mit Zink vereinigt und das Methyl abgeschieden wird. Bei dem Oeffnen der Röhren entweicht das Methyl als Gas mit grosser Heftigkeit; es ist geruchlos, in Wasser wenig löslich, etwas mehr in Alkohol. Angezündet brennt es mit blauer Flamme. Das specif. Gewicht des Gases ist 1,036, wonach der Formel C_2H_3, 2 Vol. entsprechen. Das Methyl verbindet sich weder mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, noch auch im Dunkeln mit Chlor; in dem Lichte wird es von Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in eine substituirte Chlorverbindung verwandelt. Es verhält sich in dieser Beziehung wie der freie Wasserstoff, mit dem es auch in seinen Verbindungen viele Aehnlichkeit zeigt, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass das Chlor nicht unmittelbar sich mit ihm vereinigt, sondern es vielmehr, in Folge der grösseren Verwandtschaft des Chlors zu Wasserstoff, zersetzt.

Neutrale Methylätherarten.

250. Einbasische Säuren geben mit 1 Aeq. Methyloxyd, zweibasische Säuren mit 2 Aeq. Methyloxyd und dreibasische Säuren mit 3 Aeq. Methyloxyd neutrale Verbindungen, von welchen wir einige Beispiele näher beschreiben wollen.

Salpetersäure-Methyläther (salpetersaures Methyloxyd), $C_2H_3O.NO_5$ oder $\left.\begin{matrix} NO_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}O_2$, erhält man bei der Destil-

lation eines Gemenges von Salpeter, Schwefelsäure und Holzgeist als eine farblose, in Wasser wenig lösliche, schwere Flüssigkeit, bei 66° C. siedend. Der Dampf desselben detonirt bei 150° C.

Salpeterigsäure-Methyläther, (salpeterigsaures Methyloxyd) $C_2H_3O \cdot NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}NO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht bei dem Einleiten von salpeteriger Säure in Methylalkohol (sowie bei der Zersetzung des Brucins (421.) mit Salpetersäure). Es ist eine bei — 12° C. siedende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm riechendes Gas.

Schwefelsäure-Methyläther (schwefelsaures Methyloxyd), $C_2H_3O \cdot SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\2\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Destillation von 1 Thl. Holzgeist mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure als ein farbloses Oel von knoblauchartigem Geruch erhalten. Sein specif. Gewicht ist 1,234, sein Siedepunkt 188° C. Durch Wasser wird es langsam, durch Alkalien sogleich, in Holzgeist und Methyloxydschwefelsäure zersetzt.

Das schwefelsaure Methyloxyd lässt sich durch Erhitzen mit anderen Salzen in eine Reihe von anderen Methylverbindungen verwandeln. So liefert es z. B. beim Erhitzen mit ameisensaurem Natron, ameisensaures Methyloxyd und schwefelsaures Natron:

$$C_2H_3O \cdot SO_3 + NaO \cdot C_2HO_3 = C_2H_3O \cdot C_2HO_3 + NaO \cdot SO_3.$$

Mit Chlornatrium destillirt, erhält man Chlormethyl und schwefelsaures Natron:

$$C_2H_3O \cdot SO_3 + NaCl = C_2H_3Cl + NaO \cdot SO_3.$$

Das schwefelsaure Methyloxyd verhält sich daher, wie man aus diesen Beispielen sieht, bei dem Erhitzen wie ein schwefelsaures Salz einer unorganischen Basis.

Ameisensäure-Methyläther (ameisensaures Methyloxyd), $C_2H_3O \cdot C_2HO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, wird, wie vorher erwähnt, durch Erhitzen von schwefelsaurem Methyloxyd mit ameisensaurem Natron in dem Destillate als eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten, die bei etwa 36° C. kocht.

Essigsäure-Methyläther, $C_2H_3O \cdot C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, lässt sich wie die vorhergehende Verbindung darstellen, wenn man statt ameisensauren Natrons essigsaures Natron nimmt, ist aber auch in dem rohen Holzgeist fertig gebildet

enthalten und unter dem Namen Mesit sonst beschrieben worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0,908 specif. Gewicht bei 21° C. welche bei 55,7° C. siedet.

Oxalsäure-Methyläther (oxalsaures Methyloxyd), $C_2H_3O\,C_2O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\2\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure im Destillate als krystallinische Masse erhalten, die bei 51° C. schmilzt und bei 161° C. siedet. Durch kochendes Wasser, leichter noch durch Alkalien, wird dasselbe in Holzgeist und Oxalsäure zerlegt.

Citronensäure-Methyläther (citronensaures Methyloxyd), $3\,C_2H_3O\,.\,C_{12}H_5O_{11}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\3\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_6$. Man stellt diese krystallinische Verbindung durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung von Citronensäure in Holzgeist dar, wobei man zuletzt die Flüssigkeit destillirt, und das bei 90° C. Uebergehende für sich sammelt.

Cyansäure-Methyläther, $C_2H_3O\,.\,C_2NO$ oder $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, sowie Cyanursäure-Methyläther, $3\,C_2H_3O\,.\,C_6N_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}3\,C_2N\\3\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_6$, werden durch Destillation von methyloxydschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali erhalten, indem ein Theil der ersteren Verbindung unter Verdreifachung ihres Aequivalentes in die letztere übergeht. Beim Kochen mit Kali verwandeln sich beide in Kohlensäure und Methylamin, C_2H_5N (269.), welches gasförmig entweicht.

Methyläthersäuren.

251. Wir führen folgende saure Methylverbindungen an:

Methyläther-Kohlensäure ist nur in Verbindung mit Baryt bekannt, $BaO\,.\,C_2H_3O\,.\,2CO_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ba\,.\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$. Sie wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von Baryt in wasserfreiem Holzgeist trockne Kohlensäure einleitet, wobei das Salz in perlmutterglänzenden Schuppen niederfällt. Durch Wasser wird es leicht in Holzgeist und zweifach-kohlensauren Baryt zersetzt.

Methyläther-Schwefelsäure (Methyloxydschwefelsäure), $HO\,.\,C_2H_3O\,.\,2\,SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\,.\,C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4$. Mischt man 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt hierauf mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so scheidet

sich schwefelsaurer Baryt ab, aber ein anderes Barytsalz bleibt in Lösung und lässt sich durch Abdampfen in Krystallen gewinnen. Diese Krystalle sind methyläther-schwefelsaurer Baryt, $BaO . C_2H_3O . 2SO_3 + 2HO$. Löst man dieses Salz in Wasser auf, und fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure aus, so erhält man beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum die Methylätherschwefelsäure in weissen, sauren Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, weniger in Weingeist. Durch Neutralisation mit Metalloxyden kann man aus der Säure die übrigen methyläthersch wefelsauren Salze darstellen, die in Wasser löslich sind.

Methyldithionsäure (methyläther-schwefelige Säure), $HO . C_2H_3 . S_2O_5$ oder $\left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ H . C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_4$. Man kann diese Säure entweder als eine gepaarte Verbindung des Methyls betrachten, oder auch als eine Verbindung von Methyloxyd mit schwefeliger Säure, $HO . C_2H_3O . 2SO_2$. Die Säure wird durch Behandlung von Zweifach-Schwefelmethyl oder Schwefelcyanmethyl mit Salpetersäure am leichtesten erhalten. Sie ist aber besonders dadurch interessant, dass man sie aus rein unorganischen Stoffen gewinnen kann. Bringt man nämlich Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlorgas zusammen, so bildet sich allmälig ein krystallinischer Körper von der Formel $C_2Cl_4S_2O_4$, welcher mit verdünntem Kali behandelt ein Kalisalz von der Formel $KO . C_2Cl_3S_2O_5$ neben Chlorkalium liefert. Die Säure dieses Salzes ist die Trichlormethyldithionsäure, aus welcher durch Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stroms nach einander 1, 2 oder alle 3 Aeq. Chlor entfernt und durch Wasserstoff ersetzt werden können. Man erhält so zuletzt die Methyldithionsäure als eine starksaure dicke Flüssigkeit, welche bis auf 130° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Die Säure erleidet weder durch Chlor noch durch concentrirte Salpetersäure eine Veränderung. Mit 1 Aeq. Basis bildet sie neutrale lösliche Salze.

Methyläther-Salicylsäure (salicylsaures Methyloxyd), $C_2H_3O . C_{14}H_5O_5$ oder $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ H . C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_4$, findet sich in dem Oel der *Gaultheria procumbens*, lässt sich aber auch durch Destillation von Holzgeist, Salicylsäure und Schwefelsäure darstellen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, und 1,18 specif. Gewicht, die bei 222° C. siedet. Sie vereinigt sich mit allen Metalloxyden zu meist löslichen und krystallisirbaren Salzen. Durch kochende Kalilauge wird die Verbindung indessen, ähnlich wie die übrigen Methyloxydverbindungen, in Holzgeist und

Salicylsäure zerlegt. Die Methyläthersalicylsäure ist mit der Anisylsäure isomer und liefert auch wie diese beim Erhitzen mit Aetzbaryt Anisol (191.).

Haloïdverbindungen des Methyls.

252. **Methylchlorür** (Chlormethyl), C_2H_3Cl. Man erhält dasselbe leicht bei gelindem Erwärmen von 1 Thl. Holzgeist, 2 Thln. Kochsalz und 3 Thln. Schwefelsäure als ein Gas, das man durch Wasser leitet, um es von beigemengten Stoffen zu befreien. Es besitzt einen ätherartigen Geruch und süssen Geschmack, wird bei -22^0 C. tropfbarflüssig und verbrennt mit grüngesäumter Flamme. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol.

Methylbromür (Brommethyl), C_2H_3Br, ist eine bei 13^0 C. siedende farblose Flüssigkeit, die ähnlich wie das Jodmethyl dargestellt wird.

Methyljodür (Jodmethyl), C_2H_3J, wird beim Zusammenbringen von Holzgeist, Jod und Phosphor erhalten, indem der Phosphor den Sauerstoff aufnimmt und sich in phosphorige Säure verwandelt. Durch Destillation wird das Jodmethyl getrennt und als eine farblose Flüssigkeit von 2,199 specif. Gewicht erhalten, die bei $45{,}8^0$ siedet, in Wasser fast unlöslich, leicht in Weingeist und Aether löslich ist.

Methylcyanür (Cyanmethyl, Acetonitril), $C_2H_3Cy = C_4H_3N$, wird durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd-Kali mit Cyankalium als eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 77^0 C. siedet und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar ist. Dieselbe Verbindung lässt sich aus essigsaurem Ammoniak durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure darstellen:

$$NH_3 \,.\, C_4H_4O_4 = C_4H_3N + 4HO.$$

Durch Behandlung mit Alkalien zerfällt das Cyanmethyl umgekehrt unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und Ammoniak. Diese merkwürdige Ueberführung einer Methylverbindung in eine Acetylverbindung ist das erste Beispiel einer Aufnahme von Kohlenstoff in das Radical, welches wir kennen lernen. Später werden wir diese Erscheinung sich noch öfter wiederholen sehen. Die weit gewöhnlichere Verwandlung, die wir hervorbringen können, ist aber immer ein Austreten von Kohlenstoff, oder ein Sinken der Anzahl der Kohlenstoffäquivalente in dem Aequivalent der Verbindung.

Schwefelverbindungen des Methyls.

253. Man kennt drei Verbindungen des Methyls mit Schwefel: Einfach-Schwefelmethyl, C_2H_3S oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$, Zweifach-Schwefelmethyl, $C_2H_3S_2$, und Dreifach-Schwefelmethyl, $C_2H_3S_3$. Es sind sämmtlich ölartige, farblose Flüssigkeiten von höchst widrigem Geruch, die durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kalk mit Einfach-, Zweifach-, oder Fünffach-Schwefelkalium erhalten werden.

Das Einfach-Schwefelmethyl lässt sich auch durch Einleiten von Chlormethyl in eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in wasserfreiem Holzgeist darstellen. Es besitzt ein specif. Gewicht von 0,845 und siedet bei 41° C. Im Wasser ist es wenig, in jedem Verhältniss aber in Alkohol oder Aether löslich. So wie das Methyloxyd mit Sauerstoff-Säuren Verbindungen eingeht, so vereinigt sich das Schwefelmethyl mit Sulfosäuren, z. B. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

Das Methylsulfhydrat (Methylmercaptan), $C_2H_3S.HS$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}S_2$, das man durch Destillation von methylätherschwefelsaurem Kalk mit Kaliumsulfhydrat erhält, ist eine leichte Flüssigkeit, die bei 20° C. siedet und mit Quecksilberoxyd sich zu Schwefelmethyl-Schwefelquecksilber, $C_2H_3S.HgS$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$, verbindet, welches aus Alkohol in glänzend weissen Blättern krystallisirt.

Schwefelcyanmethyl, $C_2H_3.C_2NS_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$. Dasselbe wird durch Destillation der concentrirten Lösungen von Schwefelcyankalium und methyloxydschwefelsaurem Kali als ein farbloses Oel von 1,15 specif. Gewicht erhalten, das bei 132° C. siedet, in Wasser unlöslich ist, mit Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss sich mischt.

Durch Salpetersäure wird es zu Methyldithionsäure oxydirt.

Verwandlungen der Methylverbindungen.

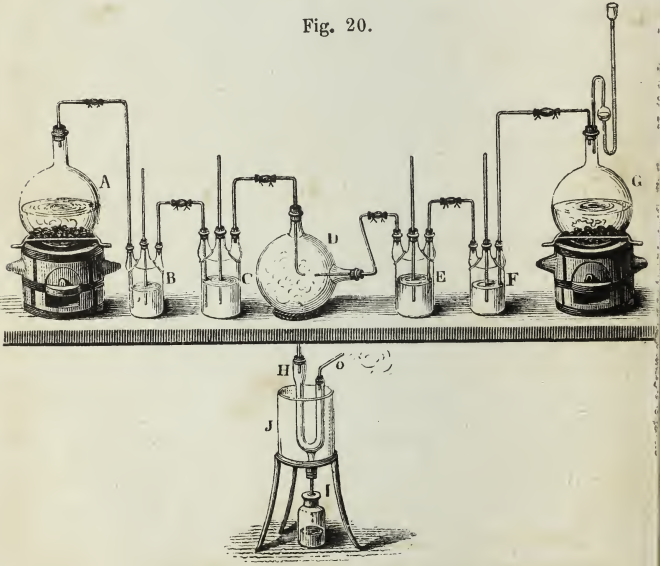
254. Die Einwirkung des Chlors auf Methylverdungen ist genau untersucht worden. Es wird hierdurch denselben Wasserstoff entzogen, an dessen Stelle eine äquivalente Menge von Chlor tritt. Das in den Verbindungen enthaltene

Methyl wird dadurch in secundäre Radicale übergeführt, von welchen man drei annehmen kann, nämlich:

Monochlormethyl . . C_2H_2Cl
Bichlormethyl . . . . C_2HCl_2
Trichlormethyl . . . C_2Cl_3.

Besonders lebhaft ist die Einwirkung des Chlors auf Methyläther, C_2H_3O, und man muss besondere Vorsichtsmaassregeln anwenden, wenn man Explosionen dabei vermeiden will. Um etwas grössere Mengen der hierbei entstehenden Producte aufzufangen, wendet man den in Fig. 20 dargestellten Apparat an. In dem Kolben *A* entwickelt man durch Erhitzen eines Gemi-

Fig. 20.



sches von Holzgeist und Schwefelsäure Methyläther, leitet das Gas durch die mit Wasser gefüllte Flasche *B*, und hierauf durch verdünnte Kalilauge, die in der Flasche *C* befindlich ist, worauf es in den Ballon *D* eintritt und daselbst mit Chlorgas zusammentrifft, das aus dem Kolben *G* entwickelt, in *F* mit Wasser gewaschen und in *E* durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet wird. Das Gasgemenge begiebt sich aus dem Ballon *D* in die

mit einer Kältemischung umgebene U-förmige Röhre *H*, worin die flüssigen Producte sich verdichten und in die untergestellte Flasche *I* abfliessen, während die gasförmigen durch die Röhre *o* entweichen. Der Apparat steht an einem hellen Orte, aber nicht in hellem Sonnenlichte. Die Einwirkung der Gase auf einander beginnt bald und setzt sich, einmal eingeleitet, mit grosser Heftigkeit fort. Man muss das Zuströmen der beiden Gase regeln, und namentlich einen Ueberschuss von Chlorgas vermeiden, durch welchen eine Explosion herbeigeführt wird. In der Flasche *I* erhält man eine bewegliche Flüssigkeit von angreifendem Geruch, die bei 105° C. siedet und 1,315 specif. Gewicht zeigt. Es ist dies der Monochlormethyläther, C_2H_2ClO oder $\left.\begin{matrix}C_2H_2Cl\\C_2H_2Cl\end{matrix}\right\}O_2$.

Behandelt man denselben weiter mit Chlorgas, so verwandelt er sich unter Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor in Bichlormethyläther, C_2HCl_2O oder $\left.\begin{matrix}C_2HCl_2\\C_2HCl_2\end{matrix}\right\}O_2$, von 1,606 specif. Gewicht, der bei 130° C. siedet. Durch weitere Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlicht wird auch das letzte Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten und man erhält eine Verbindung C_2Cl_3O oder $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\C_2Cl_3\end{matrix}\right\}O_2$, welche bei 100° C. siedet. Es ist wahrscheinlich, dass dieselbe einer anderen Reihe und nicht mehr den abgeleiteten Methylverbindungen angehört.

Die Einwirkung des Chlorgases auf die Salze des Methyloxyds gleicht der vorher erwähnten, es wird darin zuerst ein Theil und zuletzt sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor substituirt. Das essigsaure Methyloxyd z. B. giebt bei der Behandlung mit Chlorgas zuerst essigsaures Bichlormethyloxyd, $C_2HCl_2O.C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4HCl_2\end{matrix}\right\}O_2$, zuletzt aber trichloressigsaures Trichlormethyloxyd, $C_2Cl_3O.C_4Cl_3O_3$.

Das Methylchlorür wird vom Chlorgas schwieriger angegriffen als das Methyloxyd und nur im directen Sonnenlicht. Es bildet sich zuerst Monochlormethylchlorür, $C_2H_2Cl_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_2Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$ eine Flüssigkeit von 1,344 specif. Gewicht, die bei 30° C. siedet, durch weitere Einwirkung von Chlorgas geht sie in Chloroform, C_2HCl_3, über, welches wir ausführlicher beschreiben wollen.

Chloroform: C_2HCl_3, oder $C_2HCl_2\}Cl$.

255. Das Chloroform (Formylchlorid) bildet sich bei der Zersetzung des Weingeistes, Holzgeistes, Acetons, der essigsauren Salze und mehrerer anderer organischen Stoffe durch Chlorkalk. In reichlicher Menge erhält man es namentlich durch Destillation von 4 Thln. Weingeist, 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Chlorkalk, wobei mit den Wasserdämpfen eine schwere Flüssigkeit übergeht, die sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt, mit Wasser geschüttelt und durch Destillation über concentrirte Schwefelsäure gereinigt wird. Das so erhaltene Chloroform hat ein specif. Gewicht von 1,48 und siedet bei 61° C. Es riecht angenehm, schmeckt süss und bewirkt bei längerem Einathmen Bewusstlosigkeit und Gefühllosigkeit. Dieser Wirkung halber wird das Chloroform jetzt in bedeutender Menge verbraucht. Das Chloroform lässt sich an der Luft nicht entzünden, durch trocknes Chlorgas wird es in Zweifach-Chlorkohlenstoff und Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

$$C_2HCl_3 + 2\,Cl = C_2Cl_4 + HCl.$$

Kocht man es in einer verschlossenen Röhre mit starker Kalilauge, so bildet es unter Auswechselung von Chlor gegen Sauerstoff, ameisensaures Kali:

$$C_2HCl_3 + 4\,KO = C_2HKO_4 + 3\,KCl.$$

Das dem Chloroform entsprechende Jodoform, C_2HJ_3, welches in ähnlicher Weise wie das Chloroform erhalten wird und bei der Einwirkung von Jod auf alkoholische Kalilösung oder auf Zucker, Dextrin und viele andere Stoffe bei Gegenwart von Kalihydrat entsteht, bildet citronengelbe, glänzende Blättchen, welche bei 115° C. schmelzen und leicht sublimiren.

Das Bromoform, C_2HBr_3, ist ein wasserhelles Oel, welches gewürzhaft riecht und süss schmeckt. In starker Kälte krystallisirt es. Kalihydrat zerlegt es in Bromkalium, Kohlenoxyd und Wasser ($C_2HBr_3 + 3\,KO = 3\,KBr + HO + 2\,CO$).

Man kann diese Verbindungen von der Grundform $H\}H$ ableiten, indem 1 Aeq. Wasserstoff durch das Radical Bichlormethyl, C_2HCl_2, oder Bibrommethyl, C_2HBr_2, Bijodmethyl, C_2HJ_2, das zweite Aequivalent Wasserstoff aber durch Chlor, Brom oder Jod vertreten denkt, wie z. B. die Schreibweise $C_2HCl_2\}Cl$ anzeigt.

256. Einwirkung der Oxydationsmittel auf Methylverbindungen. Das Radical Methyl verwandelt sich durch Oxydation in das Radical Formyl, C_2HO_2, indem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt werden. Der Methylalkohol geht dabei in Ameisensäure über; dies geschieht z. B. durch eine Mischung von Schwefelsäure und Braunstein, oder wenn man denselben in Dampfform über erhitzten Kalikalk leitet.

Gepaarte Verbindungen des Radicals als Methyl haben wir in den Verbindungen des Radicals Acetyl, $C_4H_3O_2 = C_2O_2 . C_2H_3$, kennen gelernt. Die Verbindungen des Methyls mit Stickstoff, Arsen, Tellur und mehreren Metallen werden wir später beschreiben.

Aethylalkohol (Aethyloxydhydrat):

$$C_4H_5O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

257. Der Aethylalkohol (Weingeist) entsteht bei der geistigen Gährung des Traubenzuckers, wobei derselbe in Alkohol und Kohlensäure zerfällt:

(Traubenzucker) $C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_4H_6O_2 + 4\,CO_2$.

Der Aethylalkohol bildet sich aber auch, wenn man ölbildendes Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt, und hierauf nach Zusatz von Wasser destillirt. Man hat:

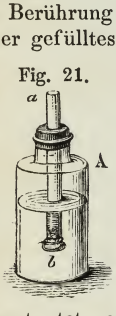
$$C_4H_4 + 2\,HO = C_4H_6O_2.$$

Wir haben schon (62.) im Allgemeinen die Verhältnisse der Gährung besprochen, und betrachten nun die Alkoholgährung etwas näher. In vielen Früchten, namentlich den Weintrauben, kommt neben einer eigenthümlichen Zuckerart, die man Traubenzucker nennt, ein stickstoffhaltiger Körper vor, der, sobald er an die Luft kommt, eine Veränderung zu erleiden anfängt, in Folge welcher er die Fähigkeit erhält, das Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken. Der veränderte stickstoffhaltige Stoff scheidet sich aus dem klaren Traubensaft aus, und erhält den Namen Ferment oder Hefe. Bringt man die Hefe zu einer Auflösung von Traubenzucker in Wasser, so erleidet dieser dieselbe Zersetzung in Alkohol und Kohlensäure. Obgleich das Ferment nicht Theil an der Zersetzung des Zuckers nimmt, so ist doch eine gewisse Menge des Fermentes zur Zer-

setzung einer bestimmten Menge von Zucker nothwendig; ist mehr Zucker vorhanden, so bleibt dieser unzersetzt. Das Ferment selbst erleidet bei der Gährung eine Veränderung und geht in einen anderen Stoff über, der die Fähigkeit, Gährung zu erregen, verloren hat. Als Ferment lässt sich jeder in den Zustand der Fäulniss übergegangene stickstoffhaltige Stoff benutzen, wie Fleisch, Blut, Eiweiss, Legumin, Kleber u. s. w. Eine grosse Menge von Hefe scheidet sich bei der Fabrikation des Bieres aus, wobei ein Malzauszug mit Hefe versetzt wird.

Als Bedingungen, welche zu dem Eintritt der Alkoholgährung nothwendig sind, lassen sich anführen: Zucker, Ferment, oder ein Stoff, der durch Zutritt von Luft in Ferment übergeht, Wasser (eine concentrirte Zuckerlösung gährt nicht) und eine zwischen 0° C. und 30° C. liegende Temperatur. Das Ferment veranlasst nur die Zersetzung des Zuckers, wenn es in unmittelbare Berührung damit kommt. Bringt man in ein mit Zuckerwasser gefülltes Glas *A* (Fig. 21) eine Röhre *a b*, die man vorher bei *b* mit Fliesspapier überbunden und mit Hefe gefüllt hat, so zeigt sich nur in *a b* Gährung, indem das Zuckerwasser das Papier durchdringt und mit der Hefe in Berührung kommt. In dem äusseren Gefäss *A* tritt der Zucker nicht in Gährung über.

Fig. 21.



Eine schwach saure Reaction der Flüssigkeit begünstigt die Alkoholgährung, eine alkalische dagegen hindert sie.

Merkwürdig ist noch, dass das Alkoholferment stets eine eigenthümliche Form annimmt. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint es als kleine mit Flüssigkeit gefüllte Kugeln oder Bläschen, die theils einzeln, theils in Schnüren zusammenhängend, in der Flüssigkeit schwimmen.

258. Der Alkohol wird unmittelbar durch Gährung stets mit Wasser vermischt erhalten, und da er flüchtiger als letzteres ist, kann er durch theilweise Destillation grossentheils von ihm befreit werden. Das durch wiederholte Rectification erhaltene Product enthält noch 10 bis 15 Proc. Wasser, die ihm durch Zusatz anderer Körper, welche zu Wasser grosse Verwandtschaft haben, z. B. kohlensaures Kali, Aetzkalk u. s. w., entzogen werden können, worauf durch abermalige Destillation der absolute (wasserfreie) Alkohol erhalten wird. Am besten bringt man starken Weingeist mit Aetzkalk in einer grossen Flasche zusammen, die man öfters umschüttelt und 24 Stunden lang steh

lässt. Zuletzt destillirt man im Wasserbade, und behandelt das Destillat nochmals mit Aetzkalk, worauf man durch Destillation den Alkohol vollkommen wasserfrei erhält. Man kann die geringste Spur von Wasser in dem Alkohol durch getrockneten Kupfervitriol entdecken, der durch Wasser seine weisse Farbe verliert und blau wird.

Der Alkohol ist eine farblose dünne Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 0,8095 bei 4° C. und 0,792 bei 10° C. Sein Siedepunkt 78,4°. Er wird bei — 90° C. noch nicht fest.

Er lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen und zieht beim Stehen an der Luft Wasser an. Die Mischungen von Alkohol und Wasser besitzen ein um so grösseres specif. Gewicht, je mehr Wasser sie enthalten, so dass man aus ihrem specif. Gewicht den Gehalt an Alkohol ermitteln kann. Dies geschieht bei solchen Flüssigkeiten, welche nur Alkohol und Wasser enthalten, unmittelbar, bei anderen Flüssigkeiten, welche ausser diesen andere Stoffe enthalten, muss man durch Erhitzen allen Alkohol und einen Theil des Wassers zuerst überdestilliren, worauf man durch Bestimmung des specif. Gewichts des Destillates den Gehalt an Alkohol ermitteln kann. Am einfachsten erfährt man dasselbe mittels eigener Aräometer, auf denen unmittelbar der procentische Gehalt an Alkohol angegeben ist, die man daher Alkoholometer nennt. Das Aräometer von Tralles und das von Gay-Lussac geben den Alkoholgehalt unmittelbar in Volumsprocenten an.

Viele Stoffe lösen sich in dem Alkohol auf, zum Theil solche, welche in Wasser leicht löslich sind, wie z. B. Chlorcalcium, Chlorstontrium, Chlorlithium, salpetersaurer Kalk und salpetersaure Magnesia, Kali- und Natronhydrat, anderen Theils aber auch viele in Wasser unlösliche Stoffe, z. B. Schwefel, Phosphor (beide in geringer Menge), Brom, Jod (reichlich), fette Säuren, Fette, Alkaloïde, Harze, Farbstoffe u. a. m. Er absorbirt viele Gasarten reichlicher als das Wasser; 100 Vol. Alkohol absorbiren bei 0° C. von folgenden Gasen: von Wasserstoff 7 Vol.; Sauerstoff 28 Vol.; Stickstoff 13 Vol.; Sumpfgas 52 Vol.; ölbildendes Gas 353 Vol.; Kohlensäure 433 Vol. Mit einigen Salzen vereinigt er sich so, dass er gewissermaassen die Rolle des Krystallwassers spielt, z. B. mit Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Man nennt derartige Verbindungen von Salzen mit Alkohol Alkoholate (entsprechend den Hydraten). Bringt man zu absolutem Alkohol Kalium oder Natrium, so wird

Wasserstoff entwickelt und es bilden sich farblose Krystalle von Aethyloxyd-Kali (oder Natron) $C_4H_5O + KO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2$.

Der Alkohol wirkt auf den thierischen Organismus giftig. In grösserer Menge genossen, kann er den Tod bewirken, in verdünntem Zustande bringt er Trunkenheit hervor.

Aether (Aethyloxyd):

C_4H_5O oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$.

259. Der Alkohol verwandelt sich durch verschiedene Einwirkungen in Aether, indem Wasser abgeschieden wird. Dies geschieht z. B. beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink, Fluorbor u. s. w. Viele andere Körper verwandeln den Alkohol in Aether, wenn man sie mit Alkohol gemengt (in zugeschmolzenen Röhren) auf 200 bis 250° C. erhitzt; hierher gehört: Chlorwasserstoffsäure, Aethylbromür, Aethyljodür, schwefelsaure Alaunerde, Eisenoxyd, Uranoxyd, Jodquecksilber u. a. Erhitzt man Aethyljodür mit Silberoxyd, so erhält man Aether und Jodsilber. Das Aethyljodür (oder Aethylbromür) liefert, beim Erwärmen mit Aethyloxyd-Kali, Aether und Jodkalium:

$$C_4H_5J + C_4H_5O.KO = 2\,C_4H_5O + KJ.$$

Gewöhnlich stellt man den Aether durch Erhitzen von Weingeist mit 1½ Thl. concentrirter Schwefelsäure dar. Der Vorgang der Aetherbildung ist indessen nicht so einfach, als man hiernach annehmen könnte, denn es destillirt hierbei gleichzeitig mit dem Aether eine gewisse Menge von Wasser über, und lässt man in die erhitzte Mischung allmälig Alkohol zutröpfeln, so wird eine fast unbegrenzte Menge davon durch dieselbe Quantität Schwefelsäure zerlegt, so dass Wasser und Aether in nahezu gleichen Aequivalenten überdestilliren.

Folgender Apparat gestattet eine nähere Untersuchung der bei der Aetherbildung stattfindenden Umstände. In einen Kolben *A*, Fig. 22, bringt man 100 Thle. concentrirte Schwefelsäure, 20 Thle. Wasser und 50 Thle. absoluten Alkohol. Der Kolben wird mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch den das Thermometer *t*, die Trichterröhre *ab* und die gebogene Röhre *cde* gehen. Letztere Röhre steht mit einem gewöhnlichen Kühlapparat *BC* in Verbindung, dessen anderes Ende *fg* auf den Boden der Flasche *D* reicht. Erhitzt man nun den Kolben auf der Spirituslampe, bis das Thermometer 140° C. zeigt, und

lässt, sobald diese Temperatur erreicht ist, aus der Flasche *E* mittelst des Hahnes *r* einen Strom von Alkohol einfliessen, so

Fig. 22.

dass das Thermometer constant 140° C. zeigt, so destilliren Aether und Wasser unausgesetzt über, in demselben Verhältniss, in welchem sie in dem Alkohol mit einander verbunden waren. Sinkt durch zu starkes Zuströmen des Alkohols die Temperatur unter 140° C., so destillirt der Alkohol unzersetzt über, bis die Temperatur wieder auf 140° C. gestiegen ist. Steigt dagegen durch ungenügenden Zusatz von Alkohol die Temperatur weit über 140° C., so entstehen andere Producte, welche wir später kennen lernen werden, und es tritt eine Schwärzung ein. Die Entstehung des Aethers, welche man früher zu den sogenannten katalytischen Erscheinungen rechnete, lässt sich jetzt genügend erklären. Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäurehydrat in der Wärme entsteht unter Austreten von 2 Aeq. Wasser Aetherschwefelsäure (263.):

$$C_4H_6O_2 + 2(HO.SO_3) = HO.C_4H_5O.2SO_3 + 2HO.$$

Die Aetherschwefelsäure aber zerfällt, wenn sie bei 140° C. mit

Alkohol zusammenkommt, wieder in Schwefelsäurehydrat und Aether nach der Gleichung:

$$HO.C_4H_5O.2SO_3 + C_4H_6O_2 = 2C_4H_5O + 2(HO.SO_3).$$

Kommt das so freigewordene Schwefelsäurehydrat wieder

löst $^1/_{100}$ Schwefel und $^2/_{100}$ Phosphor auf; für fette und flüchtige Oele ist er eins der besten Lösungsmittel. Nimmt man das Molekül des Aethers zu C_4H_5O an, so nimmt es im Dampfzustande 2 Vol. an; dem Molekül $C_8H_{10}O_2$ entsprechen daher 4 Vol. Dampf. Bemerkenswerth ist sein Verhalten zum thierischen Organismus; er bewirkt Trunkenheit oder, in grösserer Menge eingeathmet, Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit. Man hat denselben früher deshalb angewendet, doch zieht man jetzt, weil der Aether oft schlimme Zufälle bewirkt, das Chloroform vor.

Aethyl-Methyläther: $C_4H_5O.C_2H_3O = \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\Big\}O_2$.

259 b. Man erhält diese Aetherart, wenn man Aethyljodür mit Methyloxyd-Kali oder auch Methyljodür mit Aethyloxyd-

Kali erwärmt. Es ist eine farblose, bei 11° C. siedende Flüssigkeit. Sie bildet sich auch beim Erhitzen von Aetherschwefelsäure und Methyl-Alkohol.

Aethyl: C_4H_5, oder $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$.

260. Man erhält das Radical des Alkohols leicht durch Zersetzung von Chlor- oder Jodäthyl mit Metallen, z. B. durch Zink, indem man diese in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° C. erhitzt. Das Jod verbindet sich hierbei mit dem Zink und das Aethyl wird frei; ein Theil desselben verbindet sich auch mit Zink zu Zinkäthyl, C_4H_5Zn (362.), ein anderer Theil zerfällt ferner in Aethylwasserstoff, C_4H_6, und ölbildendes Gas, ($2\,C_4H_5 = C_4H_6 + C_4H_4$). Oeffnet man daher die vorher stark erkältete Röhre, so entweicht zuerst ein Gas mit Heftigkeit, das aus gleichen Aequivalenten Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas besteht, später beginnt auch das Aethyl gasförmig zu entweichen, und kann in einer trocknen Glocke über Quecksilber aufgefangen werden. Das Aethyl ist ein farbloses Gas von ätherartigem Geruch, von 2,046 specif. Gewicht, wonach das Molekül C_4H_5 im Dampfzustand 2 Vol. bildet. Wasser absorbirt nur 0,03 Vol., Alkohol aber sein 18faches Volumen. Bei + 3° C. verwandelt es sich unter einem Druck von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären in eine farblose Flüssigkeit. Das Aethyl verbindet sich so wenig wie das Methyl unmittelbar mit anderen Körpern.

Am leichtesten erhält man das Aethyl, wenn man Jodäthyl mit Quecksilber in einer zugeschmolzenen Glasröhre dem directen Sonnenlichte aussetzt. In diesem Falle zerfällt das Jodäthyl in Aethyl und Jod, welches letztere sich mit dem Quecksilber vereinigt, während das Aethyl frei wird und sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Ein Theil des Jodäthyls vereinigt sich hierbei mit Quecksilber zu Jodäthylquecksilber (361.), ein anderer zerfällt in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas.

261. Der Aethylwasserstoff, $C_4H_6 = H.C_4H_5$, welcher hierbei auftritt, ist ein farbloses Gas, welches dem Methyl isomer ist, und dasselbe specif. Gewicht wie dieses besitzt. Am leichtesten erhält man diesen Körper rein, wenn man Jodäthyl mit Wasser und Zink in eine Röhre einschliesst und darin auf 150° C. erhitzt. Es bildet sich hierbei neben Jodzink und Zinkoxyd nur Aethylwasserstoff nach der Gleichung:

$$C_4H_5J + HO + 2\,Zn = C_4H_6 + ZnJ.ZnO.$$

Neutrale zusammengesetzte Aetherarten.

262. Salpeterigsäure-Aethyläther (salpeterigsaures Aethyloxyd), $C_4H_5O.NO_3$ oder $\left.\begin{matrix}N\,O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Leitet man salpeterige Säure in Alkohol, so bildet sich sogleich der sogenannte Salpeteräther, welcher beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt und in einer Kältemischung verdichtet werden kann. Er bildet sich auch, aber gemengt mit anderen Producten, beim Erwärmen von Salpetersäure mit Alkohol. Er ist eine bei + 16° C. siedende, dünne Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Beim Zusammenbringen mit Kalihydrat zerfällt er in salpeterigsaures Kali und Alkohol.

Salpetersäure-Aethyläther (salpetersaures Aethyloxyd), $C_4H_5O.NO_5$ oder $\left.\begin{matrix}N\,O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Mischt man Alkohol und Salpetersäure, so wird, wie oben erwähnt, beim Erwärmen ein Theil des Alkohols oxydirt, und die hierbei erzeugte salpeterige Säure verbindet sich unmittelbar mit Aethyloxyd. Zerstört man dagegen die salpeterige Säure, sobald sie sich bildet, was z. B. durch Zusatz von Harnstoff geschehen kann, so vereinigt sich die Salpetersäure mit dem Aethyloxyd. Zur Darstellung des salpetersauren Aethyloxyds erhitzt man in einer Retorte 60 Grm. Weingeist mit ebensoviel Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht und setzt etwa 1 Grm. Harnstoff hinzu. Zuerst destillirt wässeriger Weingeist über, später das salpetersaure Aethyloxyd, das man für sich auffängt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,112 specif. Gewicht bei 17° C., die bei 85° C. siedet und einen angenehmen Geruch besitzt.

Kohlensäure-Aethyläther (kohlensaures Aethyloxyd), $C_4H_5O.CO_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_2\,O_2\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$, lässt sich durch Zersetzung von Aethyljodür mit kohlensaurem Silberoxyd, oder auch durch Behandlung von Oxalsäure-Aethyläther mit Kalium darstellen. Man kann letztere Bildungsweise durch die Gleichung:

$2\,(C_{12}H_{10}O_8) + 2\,K = C_{10}H_{10}O_6 + 6\,CO + 2\,(C_4H_5O.KO)$

erklären. Bringt man Wasser zu dem Rückstand, so scheidet sich der Kohlensäure-Aether als eine farblose aromatische Flüssigkeit ab, die bei 126° C. siedet. Specif. Gewicht 0,978 bei 20° C. Der Formel $C_5H_5O_3$ entsprechen nur 2 Vol. Dampf.

Kieselsäure-Aethyläther (kieselsaures Aethyloxyd), $3\,C_4H_5O\,.\,SiO_3$ oder $\left.\begin{matrix}Si\\3\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_6$. Giesst man absoluten Alkohol so lange zu Chlorsilicium, als noch eine Einwirkung durch Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure sich zu erkennen giebt, und destillirt hierauf das Gemenge, so geht bei 162 bis 163° C. eine Flüssigkeit über, welche auf 1 Aeq. Kieselsäure 3 Aeq. Aethyloxyd enthält, während bei höherer Temperatur, namentlich zwischen 300 und 400° C., eine andere Flüssigkeit überdestillirt, welche auf 2 Aeq. Kieselsäure 3 Aeq. Aethyloxyd enthält. Der Kieselsäure-Aether ist eine farblose Flüssigkeit von 0,933 specif. Gewicht, die durchdringend ätherisch riecht. Die später überdestillirende Verbindung $3\,C_4H_5O\,.\,2\,SiO_3$ ist gleichfalls eine wasserhelle, aber dicke Flüssigkeit von 1,079 specif. Gewicht, die bei 350° C. siedet. An feuchter Luft werden beide Aetherarten, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, immer dickflüssiger, und zuletzt in eine glasartige ziemlich harte Masse von Kieselsäurehydrat verwandelt, welche dem Minerale Hydrophan ähnlich ist. Die Borsäure bildet mit Aethyloxyd ähnliche Verbindungen.

Schwefelsäure-Aethyläther (schwefelsaures Aethyloxyd), $C_4H_5O\,.\,SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$, wird beim Zusammenkommen von wasserfreier Schwefelsäure mit Aether oder Alkohol erzeugt. Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu wasserfreiem Aether, den man mit einer Kältemischung umgiebt, und schüttelt zuletzt die syrupdicke Flüssigkeit mit Aether und Wasser, wobei das schwefelsaure Aethyloxyd von dem Aether aufgenommen und durch Verdunsten unter der Luftpumpe rein erhalten wird. Man erhält eine ölartige Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch und 1,12 specif. Gewicht, die bei der Destillation zum Theil zersetzt wird. Durch Wasser wird das schwefelsaure Aethyloxyd beim Erwärmen unter Freiwerden von Alkohol in Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure (287.) verwandelt.

Ameisensäure-Aethyläther (ameisensaures Aethyloxyd), $C_4H_5O\,.\,C_2HO_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Diese dem essigsauren Methyloxyd metamere Flüssigkeit hat dasselbe specif. Gewicht und denselben Siedepunkt wie letztere Flüssigkeit. Beide Aetherarten werden durch Kalihydrat zerlegt, wobei in dem ersten Falle Ameisensäure und Alkohol, in letzterem Essigsäure und

Holzgeist erhalten werden, wodurch die Verschiedenheit der sonst übereinstimmenden Flüssigkeiten sich ergiebt.

Essigsäure - Aethyläther (essigsaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Der Essigäther bildet sich sehr leicht schon bei der blossen Mischung von Essigsäure und Alkohol. Am reichlichsten erhält man ihn durch Destillation von Alkohol mit essigsauren Salzen unter Zusatz von mehr Schwefelsäure, als zur Sättigung der Salzbasis erforderlich ist. Er ist eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 0,907 specif. Gewicht bei 0° C., die bei 74° C. siedet. Er hat einen angenehmen Geruch und löst sich in etwa 7 Thln. Wasser auf. Mit Chlorcalcium bildet er eine krystallisirende Verbindung. Er ist in dem gewöhnlichen Weinessig enthalten und theilt diesem seinen angenehmen Geruch mit.

Buttersäure - Aethyläther (buttersaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot C_8H_7O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, wird durch Destillation einer Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und buttersaurem Kali als eine farblose Flüssigkeit erhalten. Das specif. Gewicht derselben ist 0,902 bei 0° C.; sie siedet bei 112° C. Sie besitzt einen angenehmen, ätherischen Geruch.

Valeriansäure - Aethyläther (valeriansaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot C_{10}H_9O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, ähnlich wie die vorhergehende Verbindung dargestellt, ist sie eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, von 0,883 specif. Gewicht bei 0° C., die bei 133° C. siedet.

Margarinsäure - Aethyläther (margarinsaures Aethyloxyd), $C_4H_5O \cdot C_{32}H_{31}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Die Aetherarten der fetten Säuren von höherem Aequivalent krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur, unterscheiden sich aber sonst hinsichtlich ihrer Bildungsweise nicht von den vorhererwähnten. Der Margarinsäureäther wird am besten dargestellt, indem man in eine Auflösung von Margarinsäure in absolutem Alkohol trockne Chlorwasserstoffsäure einleitet, den Aether durch Zusatz von Wasser ausfällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er bildet grosse spiessförmige Krystalle von starkem Glanz, die bei 21° C. schmelzen.

Benzoësäure-Aethyläther (benzoësaures Aethyloxyd),
$C_4H_5O \,.\, C_{14}H_5O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$.
Der Benzoëäther bildet sich leicht beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Auflösung von Benzoësäure, woraus er durch Zusatz von Wasser als eine schwere ölartige Flüssigkeit abgeschieden wird. Er hat einen schwachen Geruch, stechenden Geschmack und ein specif. Gewicht von 1,054 bei 10°C. Bei 213°C. destillirt er ohne Zersetzung über.

Oxalsäure-Aethyläther (oxalsaures Aethyloxyd),
$2\,C_4H_5O \,.\, 2\,C_2O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$.
Der Oxaläther wird sehr leicht erhalten, wenn man eine Auflösung von Oxalsäure in wasserfreiem Alkohol längere Zeit an einem warmen Orte stehen lässt, oder auch schneller durch Destillation von 1 Thl. zweifach-oxalsaurem Kali mit 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wobei zuerst Weingeist, dann aber Oxaläther übergeht. Der Oxaläther ist eine ölartige Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch und zusammenziehendem Geschmack, welche bei 185°C. siedet. Sein specif. Gewicht ist 1,093 bei 8°C. In Wasser sinkt er unter, ohne sich zu lösen, zerfällt aber schon in der Kälte allmälig damit in Alkohol und Oxalsäure.

Milchsäure-Aethyläther (milchsaures Aethyloxyd),
$2\,C_4H_5O \,.\, C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}O_8\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$.
Man stellt ihn durch Destillation einer Mischung von milchsaurem Kali-Kalk und ätherschwefelsaurem Kali dar. Die Milchsäure, als zweibasische Säure, vereinigt sich mit 2 Aeq. Aethyloxyd, wenn man milchsauren Kalk mit ätherschwefelsaurem Kali mischt und erhitzt: $2\,CaO \,.\, C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,(KO \,.\, C_4H_5O \,.\, 2\,SO_3) = 2\,C_4H_5O \,.\, C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,(CaO \,.\, SO_3) + (2\,KO \,.\, SO_3)$. Der Milchsäureäther ist eine farblose bei 150° bis 160°C. siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischt und schnell eine saure Reaction annimmt. Mit Chlorcalcium vereinigt er sich zu farblosen Krystallnadeln, von der Formel $2\,C_4H_5O \,.\, C_{12}H_{10}O_{10} + CaCl$.

Weinsäure-Aethyläther (weinsaures Aethyloxyd),
$2\,C_4H_5O \,.\, C_8H_4O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$.
Diese ohne Zersetzung nicht flüchtige Aetherart gewinnt man

durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Weinsäurelösung, Neutralisation der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und Schütteln mit Aether. Letzterer nimmt den Weinsäureäther auf und hinterlässt ihn beim Verdunsten als syrupartige, mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

Citronensäure-Aethyläther (citronensaures Aethyloxyd), $3\,C_4H_5O\,.\,C_{12}H_5O_{11}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\3\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_6$; er wird, in entsprechender Weise wie die vorhergehende Aetherart dargestellt, als ölige, gelbliche Flüssigkeit erhalten, die bei 280° C. unter Zersetzung siedet und in Wasser etwas löslich ist, leicht aber in Alkohol und Aether.

Cyansäure-Aethyläther (cyansaures Aethyloxyd), $C_4H_5O\,.\,C_2NO$ oder $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, und Cyanursäure-Aethyläther (cyanursaures Aethyloxyd), $3\,C_4H_5O\,.\,C_6N_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix}3\,C_2N\\3\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_6$, entstehen gemeinschaftlich bei der trocknen Destillation von cyansaurem Kali und ätherschwefelsaurem Kali, und lassen sich durch Rectification trennen. Ersterer ist eine leicht bewegliche, bei 60° C. siedende Flüssigkeit, von heftigem Geruch (Dampfdichte 2,4). Letzterer bildet grosse, bei 85° C. schmelzbare Krystalle; er siedet erst bei 276° C. (Dampfdichte 7,2). Beim Kochen mit Kali zerfallen beide Aetherarten nicht in Alkohol und Cyansäure oder Cyanursäure, sondern in Kohlensäure und Aethylamin (C_4H_7N) (370.):

$$C_6H_5NO_2 + 2\,HO = 2\,CO_2 + C_4H_7N.$$

Salicylsäure-Methyl-Aethyläther (salicylsaures Methyläthyloxyd), $C_2H_3O\,.\,C_4H_5O\,.\,C_{14}H_4O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\C_2H_3\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$. Diese neutrale Aetherart, welche gleichzeitig zwei verschiedene Alkoholradicale enthält, wird durch Erwärmen der Kaliumverbindung der Methylsalicylsäure mit Aethyljodür in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Es ist eine bei 262° C. siedende neutrale Flüssigkeit.

Aethersäuren.

263. Aether-Schwefelsäure, $HO\,.\,C_4H_5O\,.\,2\,SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\,.\,C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$. Diese auch Weinschwefelsäure oder Aethyl-

oxydschwefelsäure genannte Säure bildet sich, so oft Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommt. Durch Neutralisation mit einer Basis stellt man zuerst ein ätherschwefelsaures Salz dar, und scheidet aus diesem die Aether-Schwefelsäure durch Zusatz von Schwefelsäure ab. Durch Verdunsten im luftleeren Raum erhält man endlich die Aetherschwefelsäure als eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von 1,317 specif. Gewicht. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, zerfällt aber damit schnell in Alkohol und freie Schwefelsäure. Die Aether-Schwefelsäure bildet mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale lösliche Salze. Am leichtesten stellt man das Kalk-, Baryt- oder Bleisalz dar, indem man zu dem Gemenge gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, welches sich bei dem Mischen auf etwa 60 bis 70°C. erwärmt hat, zuerst Wasser, und hierauf kohlensauren Kalk, Baryt oder Bleioxyd setzt. Die in der Mischung vorhandene freie Schwefelsäure scheidet sich in Verbindung mit diesen Basen ab, während die Aether-Schwefelsäure ein lösliches Salz bildet, das durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Die ätherschwefelsauren Salze verändern sich in alkalisch reagirender Lösung nicht, sobald aber die Lösung durch die Gegenwart einer freien Säure eine saure Reaction hat, so zerfallen sie bei dem Abdampfen in Alkohol, Schwefelsäure und schwefelsaure Salze. Mit Ausnahme der Alkalisalze werden die übrigen Salze in gleicher Weise zersetzt, wenn man sie in feuchtem Zustande aufbewahrt.

Aetherschwefelsaurer Kalk, $CaO \cdot C_4H_5O \cdot 2SO_3 + 2HO$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\ Ca \cdot C_4H_5\end{matrix}\right\} O_4 + 2$ aq. Dieses Kalksalz, dessen Darstellung vorher erwähnt ist, krystallisirt in wasserhellen, perlglänzenden, vierseitigen Tafeln, die über Schwefelsäure im luftleeren Raum 2 Aeq. Krystallwasser verlieren. Es löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Fällt man aus seiner wässerigen Lösung den Kalk durch kohlensaures Kali, so bildet sich ätherschwefelsaures Kali, das durch Eindampfen in grossen wasserhellen Tafeln von der Formel $KO \cdot C_4H_5O \cdot 2SO_3$ erhalten wird, die in Wasser äusserst leicht löslich sind.

Die Salze der Aetherschwefelsäure setzen sich mit anderen Salzen, mit denen man sie trocken mischt und erhitzt oder in concentrirter Lösung erwärmt, in der Weise um, dass ein Austausch der Säuren stattfindet, ähnlich wie bei unorganischen Sal-

zen; so giebt ätherschwefelsaures Kali, mit essigsaurem Kali erwärmt, schwefelsaures Kali und essigsaures Aethyloxyd:

$$KO \cdot C_4H_5O \cdot 2SO_3 + KO \cdot C_4H_3O_3 = 2\,(KO \cdot SO_3) + C_4H_5O \cdot C_4H_3O_3.$$

Erhitzt man dagegen die ätherschwefelsauren Salze für sich, so destillirt eine schwere, ölartige Flüssigkeit über, die man schweres Weinöl genannt hat, und die ihrer Zusammensetzung $C_4H_5O \cdot SO_3 + C_4H_4 \cdot SO_3$ nach als eine Verbindung von schwefelsaurem Aethyloxyd mit schwefelsaurem Aetherol (C_4H_4) betrachtet werden kann. Beim Erwärmen mit Wasser oder Kali scheidet das schwere Weinöl ein auf Wasser schwimmendes Oel ab, das man leichtes Weinöl oder Aetherol (C_4H_4) genannt hat. Das Aetherol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 280° C. kocht. Sie ist dem ölbildenden Gas isomer (wahrscheinlich polymer). Beim Stehen in der Kälte scheidet sich gewöhnlich neben dem Aetherol ein fester, krystallinischer Körper ab, den man Aetherin genannt hat; derselbe schmilzt bei 110° C. und sublimirt bei 260° C. Er ist dem Aetherol isomer.

Aethyldithionsäure (ätherschwefelige Säure):

$$HO \cdot C_4H_5 \cdot S_2O_5, \text{ oder } \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ H \cdot C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4.$$

264. Die Aethyldithionsäure, welche sich durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff von der Aetherschwefelsäure unterscheidet, wird durch Oxydation des Zweifach-Schwefeläthyls, des Mercaptans und des Schwefelcyanäthyls mittelst Salpetersäure erhalten. Man kann diese Säure entweder als eine mit Aethyl gepaarte Unterschwefelsäure, oder auch als eine Verbindung von schwefeliger Säure betrachten, in welchem Falle sie den Namen Aetherschwefelige Säure erhalten würde.

Hat man die Salpetersäure mit einem der vorhererwähnten Körper erwärmt, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln, und zuletzt die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, so stellt man durch Neutralisation mit kohlensaurem Bleioxyd zuerst das Bleisalz der Säure, $PbO \cdot C_4H_5 \cdot S_2O_5$, dar, welches im Wasser gelöst bleibt und durch Abdampfen in farblosen Blättern erhalten wird. Das Bleisalz giebt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, freie Aethyldithionsäure, die durch Eindampfen ihrer Lösung als eine ölartige Flüssigkeit erhalten wird, welche nach längerer Zeit sich häufig in Krystalle verwandelt. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich und von unangenehm saurem Geschmack. Die

äthyldithionsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, krystallisirbar, und vertragen eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung. Schmilzt man sie mit Kalihydrat, so erhält man gleiche Aequivalente von schwefeligsaurem und schwefelsaurem Kali, so wie es bei der Unterschwefelsäure der Fall ist.

Aether-Phosphorsäuren.

265. Bringt man wasserfreie Phosphorsäure mit Aether oder Alkohol allmälig zusammen, indem man den Dampf des Alkohols durch die Phosphorsäure absorbiren lässt, so bildet sich eine Verbindung derselben mit Aethyloxyd, welche bei Zusatz von Wasser sich löst, und mit Bleioxyd gesättigt ein lösliches Bleisalz der Biätherphosphorsäure liefert.

Die Biätherphosphorsäure, $HO . 2\,C_4H_5O . PO_5$ oder $\left.\begin{matrix}PO_2\\H . 2\,C_4H_5\end{matrix}\right\} O_6$, wird aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und durch Eindampfen als eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten. Das biätherphosphorsaure Bleioxyd krystallisirt in seideglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung

$$PbO . 2\,C_4H_5O . PO_5 \text{ oder } \left.\begin{matrix}PO_2\\Pb . 2\,C_4H_5\end{matrix}\right\} O_6,$$

schmilzt bei 180° C. und liefert in höherer Temperatur eine ätherisch riechende Flüssigkeit von neutralem phosphorsaurem Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O . PO_5$ oder $\left.\begin{matrix}PO_2\\3\,C_4H_5\end{matrix}\right\} O_6$. Das specif. Gewicht dieser Flüssigkeit ist 1,086; sie siedet bei 210° C., doch steigt der Siedepunkt rasch. Die Bildung des Phosphorsäure-Aethers wird dargestellt durch die Gleichung:

$$2(PbO . 2\,C_4H_5O . PO_5) = 3\,C_4H_5O . PO_5 + 2\,PbO . C_4H_5O . PO_5.$$

Als Rückstand bleibt hierbei das Bleisalz einer neuen Säure, welche man Aetherphosphorsäure nennt. Die Aetherphosphorsäure bildet sich auch leicht beim Vermischen von Alkohol mit syrupdicker Phosphorsäure. Die Mischung wird kurze Zeit erwärmt, dann mit Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Eindampfen der ätherphosphorsaure Baryt, $2\,BaO . C_4H_5O . PO_5 + 12\,HO$, in farblosen sechsseitigen Säulen. Er ist in kochendem Wasser schwieriger löslich als in kaltem, so dass die kalt-

gesättigte Lösung beim Kochen einen Niederschlag bildet. Das ätherphosphorsaure Bleioxyd,

$$2\,PbO\,.\,C_4H_5O\,.\,PO_5 \text{ oder } \left.\begin{matrix} P\,O_2 \\ 2\,Pb\,.\,C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_6,$$

ist im Wasser fast unlöslich.

Diese drei verschiedenen Aethyl-Verbindungen der Phosphorsäure entsprechen den drei verschiedenen Salzreihen der Phosphorsäure.

266. Aethersalicylsäure (salicylsaures Aethyloxyd),

$$C_4H_5O\,.\,C_{14}H_5O_5, \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ H\,.\,C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4,$$

wird durch Destillation von Alkohol, Salicylsäure und Schwefelsäure als eine farblose, schwere ölartige Flüssigkeit erhalten, die bei 225° C. siedet. Wie die entsprechende Methylverbindung verbindet sich auch diese Aetherart mit 1 Aeq. Metalloxyd zu eigenthümlichen Salzen. Ueberschüssiges Kali zerlegt sie in Alkohol und Salicylsäure.

267. Aetherweinsäure (Aethyloxydweinsäure),

$$HO\,.\,C_4H_5O\,.\,C_8H_4O_{10} \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ H\,.\,C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Die Aetherweinsäure bildet sich bei dem Auflösen von Weinsäure in wasserfreiem Alkohol in der Wärme, und wird von der beigemengten Weinsäure durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt getrennt. Es scheidet sich hierbei unlöslicher weinsaurer Baryt ab, und die filtrirte Flüssigkeit, welche ätherweinsauren Baryt gelöst enthält, giebt beim Verdunsten dieses Salz in perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln von der Formel:

$$BaO\,.\,C_4H_5O\,.\,C_8H_4O_{10} \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ Ba\,.\,C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Fällt man aus der Lösung dieses Salzes den Baryt durch Schwefelsäure aus, so erhält man beim Verdunsten die Aetherweinsäure in farblosen rhombischen Prismen krystallisirt. Die Säure schmeckt sehr sauer; in Wasser und Alkohol ist sie löslich, nicht in Aether. Sie zerfällt schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung allmälig in Alkohol und Weinsäure.

Traubensäure und Antiweinsäure geben ähnliche saure Aetherarten.

Aethersulfokohlensäure (Xanthogensäure):

$$HO\,.\,C_4H_5O\,.\,2\,CS_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_2S_2O_2 \\ H\,.\,C_4H_5S_2 \end{matrix}\right.$$

268. Diese Säure wird in Verbindung mit Kali durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefel-

kohlenstoff erhalten, wobei das Kalisalz sich augenblicklich in feinen seideglänzenden Nadeln abscheidet. Das xanthogensaure Kali, $KO . C_4H_5O . 2CS_2$, löst sich in Wasser leicht auf, weniger in Alkohol. Durch Zusatz von Kupferoxydlösung erhält man einen gelben flockigen Niederschlag von xanthogensaurem Kupferoxydul, $Cu_2O . C_4H_5O . 2CS_2$, während die Flüssigkeit andere Producte gelöst behält. Die Xanthogensäure scheidet man aus dem Kalisalze durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als eine farblose ölartige Flüssigkeit ab, welche in Wasser untersinkt. Beim gelinden Erwärmen wird sie in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zerlegt. Sie bildet mit den Basen meist gelbgefärbte Salze; nur die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich.

Die Verwandlung des Kalisalzes der Säure durch Jod ist von Interesse. Vermischt man beide Stoffe in weingeistiger Lösung, so scheidet sich Jodkalium ab und die Flüssigkeit hinterlässt bei dem Verdunsten Krystalle von der Formel $C_4H_5O . C_2S_4O$. Diese Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$KO . C_4H_5O . 2CS_2 + J = KJ + C_4H_5O . C_2S_4O.$$

Die Krystalle schmelzen schon in der Wärme der Hand; sie lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen zersetzen sie sich leicht.

Haloïdverbindungen des Aethyls.

Aethylchlorür: C_4H_5Cl.

269. Die Chlorwasserstoffsäure setzt sich mit dem Alkohol in Aethylchlorür (Chloräthyl) und Wasser um:

$$C_4H_5O . HO + HCl = C_4H_5Cl + 2HO.$$

Vermischt man daher concentrirte Salzsäure mit Alkohol und erhitzt, so entweicht Aethylchlorür. Am besten stellt man das Chloräthyl durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine erwärmte Mischung von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure dar, wobei das Chloräthyl sich verflüchtigt, und nachdem es durch lauwarmes Wasser von beigemengtem Chlorwasserstoffgas befreit ist, in einer Kältemischung verdichtet wird.

Das Chloräthyl ist eine äusserst flüchtige, farblose Flüssigkeit von 0,874 specif. Gewicht. Es siedet bei 11° C. Es lässt

sich leicht entzünden und brennt mit grünlich gesäumter Flamme. Ein Aeq. Chloräthyl liefert 4 Vol. Dampf.

In Wasser ist es nur wenig löslich, mischt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

Aethylbromür: C_4H_5Br.

270. Das Aethylbromür (Bromäthyl) wird leicht aus einer Mischung von Weingeist und Brom erhalten, zu welcher man nach und nach kleine Stücke von Phosphor bringt. Man destillirt und fällt das Bromäthyl durch Zusatz von Wasser aus dem Destillate. Das Bromäthyl ist eine wasserhelle, sehr flüchtige Flüssigkeit von 1,40 specif. Gewicht, die stark ätherisch riecht und süsslich schmeckt. Es siedet bei 41° C.

Aethyljodür: C_4H_5J.

271. Zur Darstellung von Aethyljodür (Jodäthyl) löst man Jod in absolutem Alkohol auf, bringt ein Stück Phosphor hinzu, und wartet, bis eine Entfärbung stattgefunden hat, worauf man wieder Jod hinzusetzt, und so allmälig beträchtliche Mengen von Jod mit dem Aethyl verbindet. Durch Schütteln mit Wasser und Destillation reinigt man das Jodäthyl.

Jod und Phosphor bilden mit dem Wasser des Alkohols Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure, welche letztere mit dem Aethyloxyd sich in Wasser und Jodäthyl umsetzt.

Das Jodäthyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,946 specif. Gewicht bei 16° C.; es siedet bei 72° C. In Wasser ist es nur wenig löslich, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Das Jodäthyl zerlegt sich, mit Silbersalzen zusammengebracht, besonders beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren, in Jodsilber und eine Aethylverbindung, indem das Silber des Silbersalzes durch Aethyl vertreten wird; kohlensaures Silberoxyd giebt, mit Aethyljodür erhitzt, kohlensaures Aethyloxyd und Jodsilber. Silberoxyd und Aethyljodür verwandeln sich in Aether und Jodsilber.

272. Chlor-, Brom- und Jodäthyl zeigen viele Aehnlichkeit in ihrem Verhalten gegen chemische Reagentien. Sie liefern, wenn man sie mit Kalikalk erhitzt, ölbildendes Gas, C_4H_4, nach der Gleichung:

$$C_4H_5Cl + KO = C_4H_4 + KCl + HO.$$

Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, werden sie dagegen in Aether und Chlor-, Brom- oder Jodkalium verwandelt:

$$C_4H_5Cl + C_4H_5O \,.\, KO = 2\,(C_4H_5O) + KCl.$$

Aethylcyanür: $C_4H_5Cy = C_6H_5N$.

273. Das Aethylcyanür (Propionitril) stellt man durch Erhitzen von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali dar, wobei es, gewöhnlich verunreinigt mit anderen Körpern, überdestillirt, von welchen es durch Schütteln mit Wasser und Salzsäure und Rectification befreit wird. Das reine Cyanäthyl ist ein Oel von nicht unangenehm ätherischem Geruch, siedet bei 82° C. und löst sich in Wasser in geringer Menge auf, schwieriger in Kochsalzlösung. Specif. Gewicht 0,787. Durch Säuren, sowie durch die Alkalien wird es unter Aufnahme von Wasser in Propionsäure und Ammoniak zerlegt: $C_6H_5N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3$.

Das Cyanäthyl kann auch durch Destillation von propionsaurem Ammoniak und wasserfreier Phosphorsäure erhalten werden. Kalium greift das Cyanäthyl heftig an und verwandelt sich in Cyankalium. Die Gegenwart von Kalihydrat, mit dem die Kaliumstücke gewöhnlich überzogen sind, bewirkt, dass sich hierbei kein Aethyl, sondern Aethylwasserstoff, C_4H_6, entwickelt; gleichzeitig entsteht hierbei Cyanäthin.

Schwefelverbindungen des Aethyls.

274. Einfach-Schwefeläthyl, C_4H_5S oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$, wird durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium bei dem Erwärmen erhalten, wobei das Schwefeläthyl mit Weingeist gemengt überdestillirt und durch Zusatz von Wasser als eine leichte Oelschicht abgeschieden wird. Es ist in Wasser beinahe unlöslich, siedet bei 73° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,825.

275. Zweifach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S_2$, und Dreifach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S_3$, entstehen bei der Destillation von äthyloxydschwefelsaurem Kali mit Zweifach- oder Dreifach-Schwefelkalium, wobei sie in Form von gelben Oeltropfen überdestilliren. Das reine Zweifach-Schwefeläthyl ist indessen eine farblose Flüssigkeit von widrig knoblauchartigem Geruch, die bei 151° C. siedet und fast ebenso schwer wie Wasser ist.

276. Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl oder Mercaptan, HS . C_4H_5S oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$. Diese dem Alkohol in

gewisser Beziehung correspondirende Flüssigkeit entsteht durch doppelte Zersetzung von ätherschwefelsaurem Kali und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium:

$$KO.C_4H_5O.2SO_3 + KS.HS = 2(KO.SO_3) + C_4H_5S_2.$$

Am besten stellt man das Mercaptan durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, und Destillation der Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kali dar, wobei es als eine leichte Schicht auf dem mit übergehenden Wasser schwimmt. Um es ganz rein zu erhalten, stellt man zuerst durch Digeriren mit Quecksilberoxyd Quecksilbermercaptid dar, und behandelt dieses mit trocknem Schwefelwasserstoff, wobei Schwefelquecksilber zurückbleibt und das Mercaptan überdestillirt. Das Mercaptan ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,835 specif. Gewicht, die bei 36° C. siedet. Bei raschem Verdunsten derselben an der Luft erstarrt der Rest durch die Verdunstungskälte zu einer blättrigen Krystallmasse. Es besitzt einen durchdringenden knoblauchartigen Geruch und Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit vielen Metalloxyden bildet es unter Abscheidung von Wasser, Schwefeläthyl-Schwefelmetalle (Mercaptide genannt), am leichtesten mit Quecksilber (daher der Namen Mercaptan von *Mercurio aptum*) und mit Gold.

Das Schwefelquecksilber-Schwefeläthyl, $HgS.C_4H_5S$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$, auch Quecksilbermercaptid genannt, wird durch Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem durch Eis kalt gehaltenem Gefäss dargestellt, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in weissen silberglänzenden Blättern, die bei 86° C. schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. In Wasser ist es unlöslich. Eine ähnliche Goldverbindung von der Formel $AuS.C_4H_5S$ fällt beim Vermischen verdünnter alkoholischer Lösungen von Mercaptan und Goldchlorid als eine weisse, breiartige Masse nieder. Das Kaliummercaptid lässt sich nicht unmittelbar aus Mercaptan und Kali darstellen, bildet sich aber bei dem Behandeln von Mercaptan mit Kalium, wobei es sich in weissen Krystallen abscheidet.

Man kennt den Schwefelverbindungen entsprechende Selenverbindungen, welche man durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Selenkalium oder Selenwasserstoff-Selenkalium erhält.

Schwefelcyanäthyl: $C_4H_5 . CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2$.

277. Dasselbe wird durch Destillation der concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt und Schwefelcyankalium erhalten. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,02 specif. Gewicht, die bei 146° C. siedet und nach Knoblauch riecht.

Verwandlungen der Aethylverbindungen.

278. Durch Einwirkung des Sauerstoffs, Chlors, Broms u. a. wird dem Aethyl Wasserstoff entzogen, welcher gewöhnlich durch eine äquivalente Menge Sauerstoff, Chlor oder Brom ersetzt wird. Das Aethyl geht hierbei in Acetyl, $C_4H_3O_2$, oder entsprechende Radicale, z. B. $C_4H_3Cl_2$, $C_4H_3Br_2$, über, in welchen zuletzt sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten werden kann.

Einwirkung des Chlors auf Aether.

279. Der Aether wird durch Chlor mit Lebhaftigkeit angegriffen, er erwärmt sich bedeutend und bei raschem Zutritt von Chlor schwärzt er sich oder entzündet sich sogar, besonders im Sonnenlicht. Lässt man die Einwirkung zuerst im Dunkeln stattfinden und sorgt dafür, dass stets der Aether im Ueberschuss vorhanden ist, so bildet sich zuerst Monochloräther (Monochloräthyloxyd), C_4H_4ClO oder $\left.\begin{matrix} C_4H_4Cl \\ C_4H_4Cl \end{matrix}\right\} O_2$, eine bei 180° C. siedende Flüssigkeit. Es wird hierbei eine grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure frei, welche sich mit dem Aethyloxyd in Chloräthyl und Wasser umsetzt. Leitet man fortwährend in zerstreutem Licht in die Flüssigkeit, in welcher sich das Monochloräthyloxyd gebildet hat, Chlorgas ein, so wird ein weiteres Aequivalent Wasserstoff durch Chlor substituirt, und es entsteht Bichloräther, $C_4H_3Cl_2O$ oder $\left.\begin{matrix} C_4H_3Cl_2 \\ C_4H_3Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2$, eine fenchelartig riechende Flüssigkeit von 1,50 specif. Gewicht, welche beim Erhitzen sich zersetzt. Mit einer Lösung von Kalihydrat in Weingeist liefert sie leicht essigsaures Kali und Chlorkalium:

$$C_4H_3Cl_2O + 3KO = KO . C_4H_3O_3 + 2KCl.$$

Das Radical $C_4H_3Cl_2$ entsteht aus Aethyl, C_4H_5, durch Vertretung von 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor. Es entspricht dem Acetyl, $C_4H_3O_2$, wenn man darin 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor ersetzt denkt.

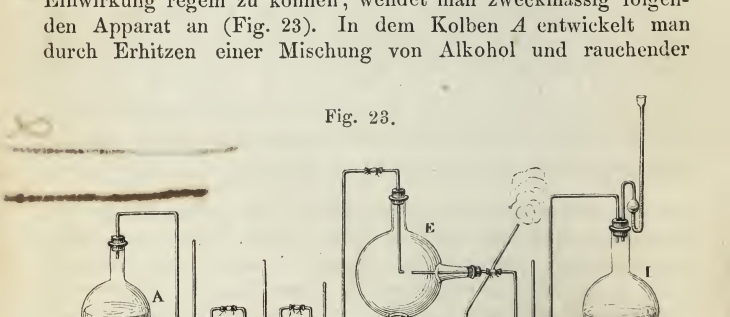
Setzt man den Bichloräther der Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht aus, so erhält man an Chlor stets reichere und an Wasserstoff ärmere Verbindungen und als letztes Product, welches durch einen Ueberschuss von Chlor erzeugt wird, tritt der Perchloräther, C_4Cl_5O oder $\left.\begin{matrix}C_4Cl_5\\C_4Cl_5\end{matrix}\right\rangle O_2$, auf. Derselbe bildet weisse Krystalle, die bei 69° C. schmelzen und beim Erhitzen auf 300° C. eine Zersetzung erleiden, wobei Chloraldehyd (126.) und Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff auftreten:

$$2\,(C_4Cl_5O) = C_4Cl_4O_2 + 2\,C_2Cl_3.$$

Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür.

280. Chlor und Chloräthyl wirken in zerstreutem Licht nicht auf einander ein, aber im Sonnenlicht tritt unter Wärmeentwickelung eine lebhafte Zersetzung ein, bei welcher neben Chlorwasserstoffsäure substituirte Chlorverbindungen entstehen, deren Zusammensetzung je nach der Menge des Chlors wechselt. Um die Einwirkung regeln zu können, wendet man zweckmässig folgenden Apparat an (Fig. 23). In dem Kolben *A* entwickelt man durch Erhitzen einer Mischung von Alkohol und rauchender

Fig. 23.



Chlorwasserstoffsäure Chloräthyl, welches man in der Flasche *B* mit Wasser wäscht, in *C* durch concentrirte Schwefelsäure und endlich noch durch die mit Wasser gefüllte Flasche *D* leitet. In *E* trifft das Chloräthyl mit Chlorgas zusammen, das man aus dem Kolben *I* entwickelt und in *H* mit Wasser gewaschen hat.

Die durch die Einwirkung beider Gase entstehenden Producte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in das Gefäss *F* rinnt, während die flüchtigeren Producte in der kalt gehaltenen Flasche *G* sich ansammeln, aus welcher das gebildete Chlorwasserstoffgas entweicht. Der Ballon *E* muss wenigstens zu Anfang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt sein. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so bedarf es nicht weiter des Lichtes zur Fortsetzung derselben. Sorgt man dabei dafür, dass das Chloräthyl stets im Ueberschusse vorhanden ist, so bildet sich hauptsächlich Monochloräthylchlorür, $C_4\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\}Cl$, welches in der Flasche *G* sich verdichtet, während die chlorreicheren Producte in *F* zurückbleiben. Das Monochloräthylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 64° C. siedet. Sie wird durch Kali nicht verändert und selbst metallisches Kalium behält darin seinen Metallglanz unverändert.

Durch successive Behandlung der vorhergehenden Verbindung mit Chlorgas im Sonnenlicht wird in derselben ein Aequivalent Wasserstoff nach dem anderen durch Chlorgas vertreten, so dass nach und nach die Verbindungen $C_4H_3Cl_3$, $C_4H_2Cl_4$, C_4HCl_5 und zuletzt C_4Cl_6 entstehen. Alle diese Verbindungen gehören indessen wahrscheinlich nicht mehr der Aethylreihe, sondern der Acetylreihe an. Durch Kalihydrat (in alkoholischer Lösung) werden diese gechlorten Aetherarten in der Weise zersetzt, dass Chlorkalium und eine Säure entstehen; das Bichloräthylchlorür giebt z. B. Essigsäure nach der Gleichung:

$$C_4H_3Cl_3 + 4KO = KO \,.\, C_4H_3O_3 + 3KCl.$$

Das Tetrachloräthylchlorür, C_4HCl_5, wird als *Aether anaestheticus* angewendet.

Einwirkung des Chlors auf die zusammengesetzten Aetherarten.

281. Das Chlor verhält sich gegen diese in ähnlicher Weise, wie gegen die vorhergehenden Stoffe, indem es in ihnen Wasserstoff entzieht, der durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt wird. Als letztes Product wird häufig ein Körper erhalten, in welchem sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

Das essigsaure Aethyloxyd, $C_4H_5O \,.\, C_4H_3O_3$, wird durch Einwirkung des Chlors zuerst in Bichloressigäther, $C_4H_3Cl_2O \,.\, C_4H_3O_3$ oder $\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3Cl_2\end{matrix}\}O_2$, verwandelt, worin man die Radicale Acetyl, $C_4H_3O_2$, und Bichloräthyl, $C_4H_3Cl_2$, annehmen

kann. Es ist eine beim Erwärmen sich zersetzende Flüssigkeit, welche mit alkoholischer Kalilösung essigsaures Kali und Chlorkalium liefert:

$$C_8H_6Cl_2O_4 + 4KO = 2(KO \cdot C_4H_3O_3) + 2KCl.$$

Lässt man dagegen das Chlor im Ueberschuss und im starken Sonnenlicht einwirken, so erhält man den Perchloressigäther, $C_4Cl_5O \cdot C_4Cl_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4Cl_3O_2 \\ C_4Cl_3Cl \end{matrix}\right\} O_2$. Dieser ist ein farbloses Oel von 1,79 specif. Gewicht bei 25° C., das bei 245° C. unter anfangender Zersetzung siedet. Leitet man den Dampf durch eine auf 400° C. erhitzte Glasröhre, so verwandelt sich dasselbe ohne Aenderung der Zusammensetzung in den früher beschriebenen Chloraldehyd (126.), $C_8Cl_8O_4 = 2(C_4Cl_4O_2)$. Mit Kalilauge zerfällt der Aether rasch in trichloressigsaures Kali und Chlorkalium:

$$C_8Cl_8O_4 + 4KO = 2(KO \cdot C_4Cl_3O_3) + 2KCl.$$

Der Oxaläther, $C_4H_5O \cdot C_2O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ 2C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4$, wird durch Chlor im Sonnenlicht und bei gleichzeitigem Erwärmen in Perchloroxaläther, $C_4Cl_5O \cdot C_2O_3$ od. $\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ 2C_4Cl_5 \end{matrix}\right\} O_4$, verwandelt, der in farblosen vierseitigen Tafeln krystallisirt, bei 144° C. schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt, wobei Chloraldehyd, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd entstehen:

$$C_6Cl_5O_4 = C_4Cl_4O_2 + CClO + CO.$$

Durch Kali wird derselbe in oxalsaures Kali, trichloressigsaures Kali und Chlorkalium verwandelt:

$$C_6Cl_5O_4 + 4KO = KO \cdot C_2O_3 + KO \cdot C_4Cl_3O_3 + 2KCl.$$

Einwirkung des Chlors auf Alkohol.

282. Das Chlor wirkt sehr lebhaft auf Alkohol ein und liefert sehr verschiedenartige Producte, je nachdem der Alkohol mehr oder weniger wasserhaltig ist. Leitet man trocknes Chlorgas in absoluten Alkohol, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, und als letztes Product bildet sich vorzugsweise Chloral, $C_4Cl_3HO_2$, was wir schon früher (124.) beschrieben haben. Die gleichzeitig gebildete Chlorwasserstoffsäure vereinigt sich mit einem Theil des Alkohols unter Abscheidung von Wasser zu Chloräthyl, welches durch Chlor in die oben erwähnten Substitutionsproducte und zuletzt in Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff verwandelt wird. Bei Gegenwart von Wasser wird der Alkohol zum

Theil auch zuerst in Aldehyd und später in Essigsäure verwandelt, $C_4H_6O_2 + 2HO + 4Cl = C_4H_4O_4 + 4HCl$. Die Essigsäure erleidet aber durch Chlor die früher erwähnte Umwandlung in Chloressigsäure. Dies sind noch nicht alle Producte, welche sich hierbei bilden. In der That vereinigt sich ein Theil der Essigsäure, sowie der gechlorten Essigsäure mit Aethyloxyd zu Aetherarten, welche durch Chlor weiter die oben erwähnten Substitutionsproducte liefern können. Man sieht hieraus, wie zahlreich die Producte der Einwirkung von Chlor auf einen einzigen Körper sein können.

Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Alkohol.

283. Die concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Alkohol unter Wärmeentwickelung und bildet Aetherschwefelsäure (263.). Beim Erhitzen der Mischung bildet sich bei 120 bis 160° C. Aether (259.), in höherer Temperatur aber ölbildendes Gas, C_4H_4, wobei gleichzeitig in Folge weiterer Einwirkung schwefelige Säure, Kohlensäure und schwarze kohlenartige Producte auftreten.

Oelbildendes Gas (Elayl): C_4H_4.

284. Es entsteht, wie erwähnt, aus Alkohol durch Zersetzung mit Schwefelsäure (oder Borsäure), wobei dem Alkohol 2 Aeq. Wasser entzogen werden:

$$C_4H_6O_2 = C_4H_4 + 2HO;$$

ferner bei der trocknen Destillation vieler Fette und Harze. Auch

steht, und erhitzt die Mischung in einer Retorte (Fig. 24); das entweichende Gas leitet man zuerst durch Wasser, hierauf durch Kalilauge, welche beigemengte Kohlensäure und schwefelige Säure zurückhält.

Das ölbildende Gas ist farblos, von 0,9784 Dichtigkeit; es verbrennt an der Luft mit hellleuchtender Flamme. Bei 0° C. verdichtet es sich unter einem Druck von 42 Atmosphären zu einer Flüssigkeit.

Wasser absorbirt etwa $\frac{1}{8}$, Alkohol und Aether etwa 2 Vol. des Gases; reichlich wird es von rauchender Schwefelsäure aufgenommen. Auch das Schwefelsäurehydrat absorbirt langsam das Gas; beim Verdünnen mit Wasser und Kochen entweicht Alkohol, der auf diese Weise wieder erzeugt wurde.

Leitet man ölbildendes Gas durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt es in Sumpfgas und theerartige Kohlenwasserstoffe.

Das ölbildende Gas lässt sich als die Wasserstoffverbindung des Radicals C_4H_3 (welches man Vinyl oder auch Acetyl genannt hat) betrachten, wie uns die Einwirkung des Chlors zeigt.

Einwirkung des Chlorgases auf ölbildendes Gas.

285. Das ölbildende Gas, C_4H_4, liefert bei der Behandlung mit Chlorgas eine Reihe von Producten, die den aus Chloräthyl erhaltenen Producten isomer sind. Zu ihrer Darstellung wendet man zweckmässig folgenden Apparat an. In der Retorte *A* (Fig. 25) entwickelt man aus einem Gemisch von Alkohol und

tet dasselbe in *C* noch durch Kalilauge, welche beigemengte schwefelige Säure und Kohlensäure zurückhält. In dem Kolben *G* entwickelt man das Chlorgas und wäscht dasselbe in *F* mit Wasser. Sobald beide Gase in dem Ballon *D* sich mischen, verbinden sie sich zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in die kaltgehaltene Flasche *E* rinnt. Die darin sich sammelnde Flüssigkeit ist schon lange unter dem Namen: Oel der holländischen Chemiker, bekannt, weil sie von einer Gesellschaft holländischer Chemiker entdeckt wurde. Sie besitzt die Formel $C_4H_4Cl_2$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 1,280 specif. Gewicht, die bei 85° C. siedet. Durch die Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlicht erleidet die vorhergehende Verbindung eine weitere Veränderung, indem nach und nach 1 Aeq. Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor darin substituirt wird, wodurch Stoffe von folgenden Formeln erhalten werden: $C_4H_3Cl_3$; $C_4H_2Cl_4$; C_4HCl_5; C_4Cl_6. Alle diese Verbindungen mit Ausnahme der letzten, welche mit dem letzten Product der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür identisch ist, sind wesentlich verschieden von den früher erwähnten mit ihnen isomeren Körpern, indem sie nicht nur andere Siedepunkte, sondern auch anderes chemisches Verhalten zeigen. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung wird denselben 1 Aeq. Chlorwasserstoff entzogen, wodurch sie in neue Verbindungen übergehen. Man hat hiernach Chlorwasserstoffsäure in näherer Verbindung in ihnen anzunehmen, und schreibt ihre Formeln:

$C_4H_3Cl \,.\, HCl$; $C_4H_2Cl_2 \,.\, HCl$; $C_4HCl_3 \,.\, HCl$; $C_4Cl_4 \,.\, HCl_2$.

Behandelt man z. B. das Oel der holländischen Chemiker mit alkoholischer Kalilösung, so scheidet sich sogleich Chlorkalium ab, und bei dem Erwärmen entweicht eine sehr flüchtige Flüssigkeit, Vinylchlorür oder Acetylchlorür genannt, von der Formel C_4H_3Cl, die man in einer Kältemischung verdichten kann. Sie siedet bei etwa — 10° C. und besitzt einen starken an Knoblauch erinnernden Geruch.

In derselben Weise verhalten sich die höher gechlorten Substitutionsproducte des ölbildenden Gases gegen alkoholische Kalilösung, so dass stets neben Chlorkalium flüchtigere Stoffe erhalten werden als die ursprünglichen. Ihre Formeln sind: $C_4H_2Cl_2$; C_4HCl_3; C_4Cl_4.

Wir wollen nun noch in einer Tafel die Verschiedenheit der Eigenschaften beider isomeren Reihen deutlicher hervorheben.

Empirische Formel.	Producte aus Chloräthyl.		Producte aus ölbildendem Gas.	
	Siedepunkt.	Specif. Gew.	Siedepunkt.	Specif. Gew.
$C_4 H_4 Cl_2$	64°	1,174	85°	1,280
$C_4 H_3 Cl_3$	75°	1,372	115°	1,446
$C_4 H_2 Cl_4$	102°	1,530	137°	1,602
$C_4 H Cl_5$	146°	1,644	153°	1,663
$C_4 Cl_6$	180°	—	180°	—

Einwirkung von Brom und Jod auf ölbildendes Gas.

285 b. Brom vereinigt sich mit ölbildendem Gas sogleich zu einem farblosen Oel, das unter 0° C. krystallisirt, bei 129° C. siedet und die Formel $C_4 H_4 Br_2$ besitzt. Jod giebt mit ölbildendem Gas im Sonnenlicht, oder beim Erwärmen, eine in farblosen Säulen krystallisirende, bei 70° C. schmelzbare Verbindung, $C_4 H_4 J_2$.

Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Alkohol oder ölbildendes Gas.

286. Wasserfreie Schwefelsäure vereinigt sich direct mit ölbildendem Gas zu einer krystallinischen Verbindung, $C_4 H_4 . 4 SO_3$, welche man Carbylsulfat nennt. Dasselbe entsteht auch unter folgenden Umständen aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol.

Stellt man in eine verschliessbare Flasche, worin man wasserfreie Schwefelsäure gesammelt, ein weites Glasrohr mit wasserfreiem Alkohol gefüllt, so absorbirt letzterer allmälig den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure und verwandelt sich zuletzt in eine Krystallmasse, die man auf unglasirtem Porzellan in dem luftleeren Raume trocknet. Man erhält so das Carbylsulfat (wasserfreie Aethionsäure), $C_4 H_4 . 4 SO_3$; dasselbe löst sich in wasserfreiem Alkohol und Aether auf, kann aber daraus nicht wieder krystallinisch erhalten werden. Dieselben Krystalle bilden sich beim Zusammenkommen von wasserfreier Schwefelsäure und ölbildendem Gas. Lässt man das Carbyl-Sulfat an feuchter Luft allmälig Wasser anziehen, so nimmt dasselbe Was-

ser auf und verwandelt sich in Aethionsäure, $2\,HO.C_4H_5O.4\,SO_3$ oder vielleicht $2\,HO.C_4H_4.4\,SO_3$. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt bildet sich löslicher äthionsaurer Baryt, den man aus der concentrirten Lösung durch Zusatz von Weingeist abscheidet. Der äthionsaure Baryt, $2\,BaO.C_4H_5O.4\,SO_3$ oder vielleicht $2\,BaO.C_4H_4.4\,SO_3+HO$ bildet ein weisses, amorphes Pulver, das in 10 Thln. Wasser löslich ist. Durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kali erhält man daraus äthionsaures Kali, $2\,KO.C_4H_5O.4\,SO_3$ oder vielleicht $2\,KO.C_4H_4.4\,SO_3+HO$, welches leicht krystallisirt. Beim Kochen der Lösungen der vorhergehenden Salze, leichter noch beim Erwärmen der freien Aethionsäure, zerfällt dieselbe in freie Schwefelsäure und in Isäthionsäure.

Isäthionsäure, $HO.C_4H_5O.2\,SO_3$ oder $C_4H_5O_2.S_2O_4\}_{H}\}O_2$.

287. Diese der Aetherschwefelsäure isomere Säure entsteht aus der Aethionsäure oder dem Schwefelsäure-Aether beim Kochen mit Wasser. Es bildet sich hierbei zugleich freie Schwefelsäure; durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt fällt man die freie Schwefelsäure aus, und erhält hierauf beim Abdampfen der Lösung isäthionsauren Baryt, $BaO.C_4H_5O.2\,SO_3$ oder $C_4H_5O_2.S_2O_4\}_{Ba}\}O_2$, in farblosen, harten Krystallkörnern. Löst man diese in Wasser auf und fällt den Baryt durch Schwefelsäure aus, so krystallisirt beim Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure die Isäthionsäure in zerfliesslichen Krystallnadeln.

Die Säure verträgt das Kochen mit Wasser ohne Zersetzung, wodurch sie von der Aetherschwefelsäure verschieden ist; aus der Isäthionsäure hat man weder Alkohol noch andere Aethylverbindungen wieder darstellen können.

Die isäthionsauren Salze sind meistens leicht krystallisirbar, in Wasser löslich, weniger in Weingeist. Sie ertragen ziemlich starke Hitze (oft bis 350° C.) ohne Zersetzung.

Das isäthionsaure Ammoniak, $NH_4O.C_4H_5O.S_2O_5$ oder $C_4H_5O_2.S_2O_4\}_{NH_4}\}O_2$, wird durch Behandlung des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt und in grossen wasserhellen Säulen krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen auf 200° C. verwandelt es sich unter Entwickelung von 2 Aeq. Wasser in Taurin, $C_4H_7NO_6S_2$.

Propyl-Alkohol (Propyloxydhydrat):

$$C_6H_7O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

288. Der Propyl-Alkohol (Trityl-Alkohol) wurde in dem aus Weintrestern gewonnenen Fuselöl gefunden. Er bildet sich auch aus Propylen, C_6H_6 (289), wenn man es erst von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt, hierauf mit Wasser verdünnt und destillirt.

Er ist eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, welche bei 96 bis 97° C. siedet, leichter als Wasser ist und sich damit in jedem Verhältniss mischen lässt. Chlorkalium scheidet ihn aus der wässerigen Lösung als leichte Schicht ab. Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu Propylätherschwefelsäure: $HO.C_6H_7O.2SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H.C_6H_7\end{matrix}\right\}O_4$.

Propylen: C_6H_6.

289. Dieser Kohlenwasserstoff steht zu dem Propyl-Alkohol in demselben Verhältniss, wie das ölbildende Gas zu Aethyl-Alkohol.

Es entsteht, wenn man die Dämpfe von Amylalkokol (296.) durch ein rothglühendes Rohr leitet, ferner bei der Destillation der Valeriansäure und anderer fetten Säuren mit überschüssigem Natronkalk, bei der Zersetzung des Glycerins mit Jodphosphor, sowie bei der Behandlung von Allyljodür, C_6H_5J (317.), mit Salzsäure und Zink oder Quecksilber.

Man erhält es auch bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und oxalsaurem Kali:

$$2(KO.C_4H_3O_3) + 2(KO.C_2O_3) = C_6H_6 + 4(KO.CO_2) + 2CO_2$$

Zur Darstellung wendet man zweckmässig Allyljodür an, übergiesst dasselbe in einem Kolben mit rauchender Salzsäure und Quecksilber und sammelt das beim gelinden Erwärmen entweichende Gas.

Das Propylen ist ein dem Elayl ähnliches Gas, von 1,498 specif. Gewicht, welches durch starken Druck sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten lässt. Rauchende Schwefelsäure, sowie auch concentrirte Schwefelsäure absorbiren es reichlich. Es vereinigt sich direct mit Chlor, Brom oder Jod.

Verbindungen des Propylens.

290. Das Propylengas verdichtet sich beim Zusammenkommen mit Chlorgas zu einer Flüssigkeit, $C_6H_6Cl_2$, welche bei 104° C. siedet. Durch fortgesetzte Behandlung derselben mit Chlorgas wird darin nach und nach sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten. Man erhält so eine Reihe von Substitutionsproducten: $C_6H_5Cl_3$; $C_6H_4Cl_4$; $C_6H_3Cl_5$; $C_6H_2Cl_6$; C_6HCl_7 und C_6Cl_8.

Diesen Verbindungen kann man durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge 1 Aeq. Chlorwasserstoff entziehen, wodurch eine andere Reihe von Stoffen erhalten wird, nämlich: C_6H_5Cl; $C_6H_4Cl_2$; $C_6H_3Cl_3$; $C_6H_2Cl_4$; C_6HCl_5 und C_6Cl_6.

In entsprechender Weise verhält sich das Propylen gegen Brom. Bringt man zu Propylengas Brom, so lange die Farbe des Broms verschwindet, so erhält man eine farblose Flüssigkeit (Brompropylen) von ätherischem Geruch, deren Siedepunkt bei 146° C. liegt. Die Formel derselben ist $C_6H_6Br_2$.

Das Jodpropylen, $C_6H_6J_2$, entsteht, wenn Propylengas und Jod im Sonnenlicht, oder bei 50 bis 60° C. zusammenkommen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angreifendem Geruch. Die Verbindung C_6H_5J, welche sich durch einen Mindergehalt von HJ von der vorhergehenden unterscheidet, wird bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin erhalten. Wir werden sie später unter dem Radical Allyl (316.) näher beschreiben.

Butyl-Akohol (Butyloxydhydrat).

$$C_8H_9O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

291. Der Butyl-Alkohol (Tetrylalkohol) wurde als ein Bestandtheil mancher Arten von Fuselöl gefunden. Destillirt man dasselbe und sammelt die zwischen 108 und 118° C übergehenden Theile für sich auf, kocht sie zur Zerstörung zusammengesetzter Aetherarten mit Kali und fängt bei einer neuen Destillation das bei 109° C. Uebergehende für sich auf, so erhält man den Butylalkohol als eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,8032 specif. Gewicht, die einen dem Amylalkohol ähnlichen unangenehmen Geruch besitzt. In Wasser ist er nur wenig löslich. Durch schmelzendes Kalihydrat wird derselbe

unter Entwickelung von Wasserstoff in buttersaures Kali verwandelt: $C_8H_{10}O_2 + HO.KO = KO.C_8H_7O_3 + 4H$.

Aus dem Butyl-Alkohol hat man schon eine grosse Anzahl von Butyl-Verbindungen dargestellt, welche mit den entsprechenden Aethyl-Verbindungen nahe übereinstimmen. Wir führen folgende an:

Butyl (Tetryl): C_8H_9, oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$.

292. Durch Zersetzung von Butyljodür mit Natrium, oder durch die Elektrolyse des valeriansauren Kalis (139.) wird es als eine bei 108° C. siedende, ölartige Flüssigkeit von 0,700 specif. Gewicht erhalten. In Alkohol und Aether ist es löslich, die Dampfdichte beträgt 4,05. Zerlegt man ein Gemenge von Aethyljodür und Butyljodür mit Natrium, so erhält man nicht etwa ein Gemenge von Aethyl und Butyl, sondern eine homogene Flüssigkeit, Aethylbutyl, $C_4H_5.C_8H_9$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$. Es siedet bei 62° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,701 bei 0° C. Die Existenz dieser Verbindung (und man kennt viele ähnliche, wie z. B. Aethylamyl, Butylcaproyl), welche dem Aethyl, Butyl und den übrigen Alkoholradicalen ganz entsprechend sich verhält, spricht sehr zu Gunsten der Theorie, dass die Alkoholradicale im freien Zustande aus 2 Aeq. Radical, zu einem Molekül vereinigt, bestehen.

Butyläther-Schwefelsäure

$HO.C_8H_9O.2SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H.C_8H_9\end{matrix}\right\}O_4$.

293. Sie bildet sich beim Vermischen von Butyl-Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure; man sättigt nach dem Verdünnen mit Wasser durch kohlensauren Baryt, und erhält beim Verdunsten butylätherschwefelsauren Baryt: $BaO.C_8H_9O.2SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\Ba.C_8H_9\end{matrix}\right\}O_4$ in weissen, fettig anzufühlenden Blättchen.

Butyljodür, C_8H_9J.

294. Butylalkohol wird mit Jod und Phosphor zusammengebracht. Es ist eine farblose, bei 121° C. siedende Flüssigkeit.

Butylen (Tetrylen): C_8H_8.

295. Diese dem Elayl und dem Propylen homologe Verbindung entsteht bei der Einwirkung des Chlorzinks oder der con-

centrirten Schwefelsäure auf Butylalkohol, sowie auch bei der Elektrolyse des valeriansauren Kalis (neben Butyl), ferner wenn man Fette durch ein rothglühendes Rohr leitet.

In niederer Temperatur (bei 18° C. etwa) ist es eine Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches nur wenig von Wasser, reichlicher von Alkohol und in grosser Menge von rauchender Schwefelsäure absorbirt wird.

Mit Chlor und Brom vereinigt es sich zu farblosen Flüssigkeiten $C_8H_8Cl_2$ (bei 130° C. siedend) und $C_8H_8Br_2$ (bei 160° C. siedend). Durch alkoholische Kalilauge wird denselben, wie es scheint, 1 Aeq. Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff entzogen.

Amyl-Alkohol (Amyloxydhydrat)

$$C_{10}H_{11}O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

296. Diese Alkoholart bildet den Hauptbestandtheil des bei dem Rectificiren des Kartoffel- oder Kornbranntweins als Nebenproduct erhaltenen Fuselöls. Dasselbe destillirt hierbei zuletzt über, und wird in den Branntweinbrennereien für sich aufgefangen. Dieses rohe Fuselöl, welches neben Amylalkohol namentlich auch Weingeist und freie Säuren enthält, wird durch Schütteln mit Wasser, dem man etwas Kali zugesetzt hat, von Weingeist und Säuren befreit und zuletzt rectificirt. Die Flüssigkeit fängt wenig über 100° C. zu kochen an, sobald aber der Siedepunkt auf 132° C. gestiegen ist, geht fast reiner Amylalkohol über, den man durch wiederholte Rectificationen vollkommen reinigt.

Das Amyloxydhydrat ist eine farblose dünne Flüssigkeit von 0,825 specif. Gewicht bei 0° C., die bei — 23° C. krystallinisch erstarrt. Es kocht bei 132° C., riecht durchdringend widrig und giebt auf Papier wieder verschwindende Fettflecken. In Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss mischbar. In Berührung mit Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz, sowie beim Erhitzen mit Kalihydrat oder endlich durch eine Mischung von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure geht der Amylalkohol in Valeriansäure über:

$$C_{10}H_{12}O_2 + 4\,O = C_{10}H_{10}O_4 + 2\,HO.$$

Der Amyl-Alkohol wirkt (links) circulärpolarisirend. Es

giebt aber auch einen optisch unwirksamen Amyl-Alkohol, der in den meisten Eigenschaften mit dem optisch wirksamen übereinstimmt; gewöhnlich sind beide in wechselndem Verhältniss in dem Fuselöl vermengt.

Die Entstehung des Fuselöls bei der Gährung ist noch nicht völlig aufgeklärt, vermuthlich entsteht es aus Traubenzucker nach folgender Gleichung:

$$5\,(C_{12}H_{12}O_{12}) = 4\,(C_{10}H_{12}O_2) + 12\,HO + 20\,CO_2.$$

Amyläther: (Amyloxyd) $C_{10}H_{11}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O$.

297. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Amylalkohol schwärzt sich bei dem Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure, während eine Flüssigkeit überdestillirt, welche die polymeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ (Amylen), $C_{20}H_{20}$ und $C_{40}H_{40}$ gemengt mit Amyläther und unzersetztem Fuselöl enthält. Der Amyläther löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Durch Destillation erhält man hieraus den Amyläther als eine zwischen 170° C. und 183° C. siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch und 0,779 specif. Gewicht. Der Amyläther tritt auch bei der trocknen Destillation der amylätherschwefelsauren Salze auf.

Behandelt man Amyläther-Kali, $C_{10}H_{11}O.KO$, mit Aethyljodür, oder Aethyläther-Kali, $C_4H_5O.KO$, mit Amyljodür, so erhält man Amyläthyläther, $C_{10}H_{11}O.C_4H_5O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, als eine bei 112° C. siedende ölartige Flüssigkeit. Die Existenz dieser Verbindung (und ähnlicher, wie z. B. Amylmethyläther, $C_{10}H_{11}O.C_2H_3O$) wird als ein Beweis angesehen, dass der Amyläther 2 Aeq. Amyl enthält.

Amyl: $C_{10}H_{11}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$.

298. Das den Amylverbindungen zu Grunde liegende Radical Amyl wird ähnlich wie das Methyl und Aethyl aus der Jodverbindung, beim Erhitzen mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren erhalten. Es tritt auch bei der Elektrolyse des capronsauren Kalis (142.) auf. Das Amyl ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack (von 0,770 specif. Gewicht), die bei 155° C. siedet. Gleichzeitig mit dem Amyl bilden sich zwei flüchtige Flüssigkeiten, nämlich Amylen, $C_{10}H_{10}$ und Amylwasserstoff, $C_{10}H_{12}$,

sowie auch eine gewisse Menge Zinkamyl, $C_{10}H_{11}Zn$, entsteht.

Die gemischten Radicale Aethylamyl, $C_4H_5 . C_{10}H_{11}$, Butylamyl, $C_8H_9 . C_{10}H_{11}$, erhält man bei der Behandlung der Gemische von Amyljodür und Aethyljodür oder Butyljodür als leichtflüchtige, ölartige Flüssigkeiten. Ersteres siedet bei 55° C., letzteres bei 132° C.

Amylwasserstoff: $C_{10}H_{12} = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}$.

299. Der Amylwasserstoff tritt bei der Zersetzung des Amyljodürs mit Zink in geringer Menge auf; rein erhält man ihn bei dem Erhitzen von Jodamyl mit Zink und Wasser:

$$C_{10}H_{11}J + 2\,Zn + HO = C_{10}H_{12} + ZnO . ZnJ.$$

Es ist eine bei 30° C. siedende, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die nicht von Wasser, aber sehr leicht von Alkohol oder Aether gelöst wird.

Verbindungen des Amyläthers.

300. Der Amylalkohol bildet mit den Säuren, wie die vorhergehenden Alkohole, neutrale Amylätherarten und Amyläthersäuren, von welchen wir einige näher beschreiben wollen.

Salpetersäure-Amyläther, $C_{10}H_{11}O . NO_5$, oder $\left.\begin{matrix} N\,O_4 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}O_2$, und Salpeterigsäure-Amyläther, $C_{10}H_{11}O . NO_3$ oder $\left.\begin{matrix} N\,O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}O_2$, bilden sich bei der Destillation von Salpetersäure und Amylalkohol; letztere Verbindung destillirt zuerst über und wenn die Temperatur auf 100° C. gestiegen ist, so beginnt auch erstere zu destilliren. Das salpetersaure Amyloxyd ist ein farbloses Oel von 0,994 specif. Gewicht, das bei 148° C. siedet.

Essigsäure-Amyläther (essigsaures Amyloxyd), $C_{10}H_{11}O . C_4H_3O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4H_3\,O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}O_2$, wird durch Destillation von essigsaurem Kali, Fuselöl und Schwefelsäure dargestellt. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,857 specif. Gewicht, die bei 133° C. siedet. Diese Aetherart besitzt einen angenehmen Geruch nach Früchten, der besonders dann hervortritt, wenn man sie mit Alkohol verdünnt. Sie hat in der Parfümerie Eingang gefunden.

Valeriansäure-Amyläther (valeriansaures Amyloxyd), $C_{10}H_{11}O.C_{10}H_9O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9\ O_2\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$, wird einfach durch Destillation von chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Fuselöl, als eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Aepfeln, gewonnen. Er siedet bei 188° C. Ein Theil des Fuselöls wird hierbei zu Valeriansäure oxydirt, die sich mit Amyloxyd vereinigt. Man wendet ihn gleichfalls in der Parfümerie an.

Oxalsäure-Amyläther (oxalsaures Amyloxyd), $2C_{10}H_{11}O.2C_2O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4\ O_4\\ 2\,C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Erhitzen von Fuselöl mit Oxalsäure erhalten, wobei er sich als eine ölartige Schicht abscheidet und durch Destillation rein erhalten lässt. Er siedet bei 262° C. und riecht nach Wanzen.

Amyläther-Oxalsäure (Amyloxyd-Oxalsäure), $HO.C_{10}H_{11}O.2C_2O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4\ O_4\\ H.C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$, bildet sich zugleich mit der vorigen Verbindung, und wird durch Sättigen des Oels mit kohlensaurem Kalk beim Abdampfen in Verbindung mit Kalk erhalten.

Amyläther-Schwefelsäure (Amyloxyd-Schwefelsäure) $HO.C_{10}H_{11}O.2SO_3$ oder $\left.\begin{matrix}S_2\ O_4\\ H.C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$. Diese Säure entsteht beim Vermischen von Amylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure, wobei eine Erhitzung und Bräunung eintritt. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk scheidet man die freie Schwefelsäure ab, während amylätherschwefelsaurer Kalk gelöst bleibt und durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Man kann denselben in Alkohol auflösen und durch verdünnte Schwefelsäure den Kalk abscheiden, wodurch die Amyloxyd-Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, und beim freiwilligen Verdunsten als farbloser Syrup zurückbleibt, der zuweilen Krystallnadeln absetzt. Die Säure bildet mit den Basen neutrale, meist krystallisirbare, sämmtlich in Wasser, meist auch in Alkohol lösliche Salze. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen, ja selbst beim längeren Stehen an der Luft schon, zerfallen sie in Amyloxydhydrat und schwefelsaure Salze. Bei der trocknen Destillation liefert das Kalksalz Amylen, $C_{10}H_{10}$, und Amyloxyd neben anderen Producten.

Amyldithionsäure (Amylätherschwefelige Säure), $HO.C_{10}H_{11}.S_2O_5$ oder $\left.\begin{matrix}S_2\ O_3\\ H.C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_4$, entsteht bei dem Behandeln von

Schwefelcyanamyl oder auch Amylsulfhydrat mit Salpetersäure, wobei man nach beendigter Einwirkung die Flüssigkeit eindampft, mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt und durch Eindampfen amyldithionsaures Bleioxyd, $PbO . C_{10}H_{11} . S_2O_5$, in seideglänzenden Nadeln gewinnt; zersetzt man das in Wasser gelöste Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Verdunsten die Säure als eine farblose dicke Flüssigkeit, die allmälig in Körnern krystallisirt. Die Amyldithionsäure bildet mit den Basen neutrale Salze, die in Wasser und Alkohol sämmtlich löslich sind und leicht krystallisiren. Sie ist der Aethyldithionsäure (264.) homolog und sehr ähnlich.

Amyläther-Sulfokohlensäure, $HO . C_{10}H_{11}O . 2CS_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_2 S_2 \\ H . C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\rangle O_2 S_2$, bildet sich unter denselben Umständen, wie die Aethyläther-Sulfokohlensäure (268.) und verhält sich derselben entsprechend.

Haloidverbindungen des Amyls.

301. Amylchlorür, $C_{10}H_{11}Cl$. Amylalkohol und concentrirte Salzsäure lassen sich mit einander vermischen, und geben bei der Destillation Amylchlorür als eine ölartige Flüssigkeit, die bei 102° C. siedet und einen angenehm ätherischen Geruch besitzt. Specif. Gewicht 0,886 bei 0° C.

302. Amyljodür, $C_{10}H_{11}J$, bildet sich bei dem Mischen von Amylalkohol, Jod und Phosphor und wird durch Destilliren und Waschen mit Wasser rein erhalten. Es ist eine ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,511 specif. Gewicht bei 11° C., die bei 147° C. siedet. Ganz entsprechend wird das Bromamyl dargestellt.

303. Amylcyanür (Capronitril), $C_{12}H_{11}N = C_{10}H_{11}Cy$, wird durch trockne Destillation von Cyankalium und amyloxydschwefelsaurem Kali dargestellt. Es ist eine dünne Flüssigkeit von 0,806 specif. Gewicht, die bei 146° C. siedet und einen eigenthümlichen widerlichen Geruch besitzt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt das Cyanamyl in Ammoniak und Capronsäure: $C_{12}H_{11}N + KO + 3HO = KO . C_{12}H_{11}O_3 + NH_3$.

Schwefelverbindungen des Amyls.

304. Einfach-Schwefelamyl, $C_{10}H_{11}S$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\rangle S_2$, wird durch Destillation von Amylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium als eine leichte farblose

Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch erhalten. Das Zweifach-Schwefelamyl, $C_{10}H_{11}S_2$, stellt man durch Destillation von amylätherschwefelsaurem Kali mit einer concentrirten Lösung von Zweifach-Schwefelkalium dar. Es ist eine gelbe ölartige Flüssigkeit, die bei etwa 250° C. siedet.

305. Schwefelwasserstoff-Schwefelamyl (Amylmercaptan), $C_{10}H_{11}S.HS$ oder $C_{10}H_{11}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}S_2$, bildet sich bei der Destillation von amylätherschwefelsaurem Kali und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Es ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch, die bei 120° C. siedet und ein specif. Gewicht von 0,855 bei 0° besitzt. Mit Metallsalzen zersetzt es sich so, dass 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall ersetzt wird. Namentlich heftig findet diese Umwechselung mit Quecksilberoxyd statt, wobei die Verbindung $C_{10}H_{11}S.HgS$ in farblosen Krystallblättern sich abscheidet.

Amylen, $C_{10}H_{10}$.

306. Es entsteht aus Amylalkohol bei der Destillation mit Chlorzink oder concentrirter Schwefelsäure, sowie aus Amylchlorür, wenn man dasselbe über schmelzendes Kalihydrat leitet.

Es ist eine bei 35° C. siedende Flüssigkeit, von Geruch nach faulem Kohl. Es brennt mit leuchtender Flamme.

Neben dem Amylen treten bei der Destillation des Amylalkohols mit Chlorzink oder Schwefelsäure noch zwei isomere ölartige Stoffe auf, das Paramylen, $C_{20}H_{20}$, bei 160° C. siedend, und das Metamylen, $C_{40}H_{40}$, das bei noch höherer Temperatur kocht.

Mit Chlor und Brom vereinigt das Amylen sich zu farblosen, ölartigen Flüssigkeiten: $C_{10}H_{10}Cl_2$ und $C_{10}H_{10}Br_2$, welche mit alkoholischer Kalilauge behandelt, in $C_{10}H_9Cl$ und $C_{10}H_9Br$ übergehen. Es sind flüchtige, leicht bewegliche Flüssigkeiten.

Capron-Alkohol (Hexylalkohol):

$C_{12}H_{13}O + HO$ oder $C_{12}H_{13}\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

307. In dem aus Weintrestern gewonnenen Fuselöl hat man neben Amyl-Alkohol und Propyl-Alkohol auch Capron-Alkohol gefunden. Es ist eine in Wasser unlösliche leichte Flüssigkeit, die bei 148 bis 154° C. siedet.

Das Radical dieses Alkohols, $C_{12}H_{13}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}$, Capronyl oder Hexyl genannt, wurde bei der Elektrolyse des önanthylsauren Kalis als aromatisch riechende ölartige Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei 202° C. liegt. Es wird weder durch Schwefelsäure, noch durch Salpetersäure angegriffen.

Capryl-Alkohol (Octylalkohol):

$$C_{16}H_{17}O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

308. Der Capryl-Alkohol ist ein Product der Zersetzung der Ricinölsäure (158.) mit Kalihydrat. Man verseift zur Darstellung desselben Ricinusöl mit Kalilauge, scheidet die Seife durch Zusatz von Kochsalz aus, und erhitzt sie mit überschüssigem Kalihydrat in einer Retorte, wobei unter Aufblähen die Zersetzung stattfindet. Mit den Wasserdämpfen geht hierbei der Capryl-Alkohol in Form von Oeltropfen über, man sammelt das Oel und rectificirt es wiederholt über Kalihydrat.

Bei der Spaltung der Ricinölsäure entsteht neben Capryl-Alkohol noch Fettsäure (202.) und Wasserstoffgas, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{36}H_{31}O_6 + 4\,HO = C_{16}H_{18}O_2 + C_{20}H_{18}O_8 + 2\,H.$$

Der Capryl-Alkohol ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,823 specif. Gewicht bei 17° C. und 179° C. Siedepunkt. Er bildet dem Aethyl-Alkohol entsprechende Verbindungen.

Cetyl-Alkohol (Cetyloxydhydrat):

$$C_{32}H_{33}O + HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

309. Dieses der Reihe der Alkohole angehörige, von den früheren Gliedern aber durch sein höheres Aequivalent etwas entferntes Glied, wird aus dem Wallrath dargestellt, worin das Cetyloxyd mit mehreren fetten Säuren, namentlich aber mit Margarinsäure verbunden enthalten ist. Zur Darstellung desselben erhitzt man Wallrath mit einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat, und fällt durch Zusatz von Wasser das gebildete

Cetyloxydhydrat aus, während das palmitinsaure Kali gelöst bleibt.

Das Cetyloxydhydrat, auch Aethal genannt, ist eine weisse krystallinische Masse, die bei 48° C. schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt verdampft. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber in reichlicher Menge von Alkohol und Aether gelöst. Beim Erhitzen mit Kalikalk liefert es unter Entwickelung von Wasserstoff margarinsaures Kali:

$$C_{32}H_{34}O_2 + KO.HO = KO.C_{32}H_{31}O_3 + 4\,H.$$

310. Man kennt verschiedene Verbindungen des Cetyls. Bringt man Natrium zu Cetyloxydhydrat und erwärmt auf 110° C. so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff Cetyloxyd-Natron, $NaO.C_{32}H_{33}O$. Das Jodcetyl, $C_{32}H_{33}J$, bildet sich bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf geschmolzenes Aethal. Durch Abwaschen mit Wasser wird es rein erhalten und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 22° C., lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren.

Erwärmt man Jodcetyl mit Cetyloxyd-Natron, so bildet sich Jodnatrium und Cetyloxyd, die man durch Auflösen in Aether trennt. Der Cetyläther, $C_{32}H_{33}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}O_2$, krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in glänzenden Krystallblättchen, die bei 55° C. schmelzen; es vereinigt sich auch mit den Säuren. Erwärmt man Cetyloxydhydrat und concentrirte Schwefelsäure gelinde, so vereinigen sie sich zu Cetyläther-Schwefelsäure; durch Auflösen der Masse in Alkohol und Neutralisation mit Kali scheidet man den unverbundenen Theil der Schwefelsäure als Kalisalz ab, während das cetylätherschwefelsaure Kali gelöst bleibt und durch Abdampfen in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wird. Es besitzt die Formel $KO.C_{32}H_{33}O.2\,SO_3$. Man kennt ausser den erwähnten Verbindungen noch das Chlor- und Schwefelcetyl. Letzteres erhält man aus Chlorcetyl und Einfach-Schwefelkalium beim Erwärmen in alkoholischer Auflösung. Das Einfach-Schwefelcetyl krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die bei 57° C. schmelzen.

311. Margarinsäure- (Palmitinsäure-) Cetyläther, $C_{32}H_{33}O.C_{32}H_{31}O_3$. Diese Verbindung bildet den Hauptbestandtheil des im Handel vorkommenden Wallraths (*Spermaceti*), welches aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener wallfischartigen Thiere (Physeter und Delphinus-Arten) vorkommenden Oel dargestellt wird. Man lässt nämlich dieses Oel einige Tage

an der Luft stehen, wobei der Wallrath auskrystallisirt, und durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilösung und Kochen mit Wasser gereinigt wird. Er kommt in weissen Massen von krystallinischem Bruch in dem Handel vor, und wird wie Wachs zur Bereitung von Kerzen verwendet. Durch Umkrystallisiren erhält man daraus das reine margarinsaure Cetyloxyd, auch Cetin genannt, welches bei 49° C. schmilzt, und beim Erkalten grob krystallinisch erstarrt. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber leicht in kochendem Alkohol, sowie in Aether auf. Es wird von wässeriger Kalilösung, selbst von concentrirter, nur allmälig in Margarinsäure und Cetyloxydhydrat zersetzt; dies geschieht aber leicht beim Schmelzen mit Kalihydrat oder durch alkoholiche Kalilösung.

Cerotyl-Alkohol: $C_{54}H_{55}O + HO$ oder $\left.\begin{matrix} C_{54}H_{55} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,

und Melissyl-Alkohol: $C_{60}H_{61}O + HO$ oder $\left.\begin{matrix} C_{60}H_{61} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

312. Diese beiden Alkoholarten, welche jetzt die Endglieder der Reihe der homologen Alkohole von der Formel: $HO \cdot C_{2n}H_{2n+1}O$ bilden, lassen sich aus verschiedenen Wachsarten darstellen, in welchen ihre Oxyde mit fetten Säuren verbunden sind. Schmilzt man das chinesische Wachs mit Kalihydrat zusammen, so bildet sich cerotinsaures Kali und Cerotylalkohol welcher letztere durch Behandlung mit Aether gelöst erhalten wird. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt er, und schmilzt bei 79° C. Durch Erhitzen mit Kalikalk verwandelt er sich in Cerotinsäure:

$$C_{54}H_{56}O_2 + KO \cdot HO = KO \cdot C_{54}H_{53}O_3 + 4H.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu schwefelsaurem Cerotyloxyd.

Der Melissyl-Alkohol, $C_{60}H_{62}O_2$, ist in dem Bienenwachs in Verbindung mit Margarinsäure enthalten, und zwar in demjenigen Theil, welcher in Weingeist unlöslich ist. Durch Behandlung mit Kalihydrat wird der Alkohol abgeschieden. Er schmilzt bei 85° C. und liefert beim Erhitzen mit Kalikalk Melissinsäure, $C_{60}H_{60}O_4$.

Wachsarten.

313. Mit dem gemeinschaftlichen Namen Wachsarten be-

zeichnet man verschiedene Substanzen, von welchen nur das gewöhnliche Bienenwachs und das chinesische Wachs genauer untersucht sind, wobei sie sich als Verbindungen von fetten Säuren mit den organischen Oxyden des Cerotyl- und Melissyl-Alkohols zeigten.

Das Bienenwachs bildet die Substanz der Bienenzellen und wird gewonnen, indem man den Honig auspresst und den Rückstand in kochendem Wasser schmilzt. Das gelbe Wachs wird endlich noch an der Sonne gebleicht, oder auch durch Behandlung mit Chlor entfärbt. Das weisse Wachs ist ein Gemenge mehrerer Bestandtheile, die man durch kochenden Alkohol zum Theil trennen kann. Den in Alkohol löslichen Theil nannte man früher Cerin, den darin unlöslichen Theil Myricin. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer ist hauptsächlich margarinsaures Melissyloxyd, $C_{60}H_{61}O \cdot C_{32}H_{31}O_3$.

Das chinesische Wachs, welches auf dem Bruch breite glänzende Blätter zeigt, ist cerotinsaures Cerotyloxyd, $C_{54}H_{55}O \cdot C_{54}H_{53}O_3$.

Alkohole der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_2$.

314. Diese Alkohole entsprechen der Reihe der Oelsäuren ($C_{2n}H_{2n-2}O_4$) in der nämlichen Weise, wie die vorhergehenden Alkohole der Reihe der fetten Säuren entsprechen. Man kennt bis jetzt nur das Glied $C_6H_6O_2$ genauer; andere homologe Alkohole von höheren Aequivalenten kommen in gewissen Fetten (z. B. dem Wallrathöl) vor.

Allyl-Alkohol (Acryl-Alkohol):

$$C_6H_5O + HO, \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

315. Der Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Alkohols ist das Allyljodür (Propylenyljodür), C_6H_5J, welches aus dem Glycerin durch Behandlung mit Jod und Phosphor erhalten wird. Diese Jodverbindung lässt sich durch Behandlung mit Silbersalzen in andere Verbindungen desselben Radicals überführen. Einige dieser Verbindungen kommen in der Natur vor, z. B. das Allylsulfür (Acrylsulfür) ist identisch mit einem Bestandtheil des Knoblauchöls, und das Schwefelcyanallyl (Allylsulfocyanür) bildet das ätherische Senföl.

Zur Darstellung des Allyl-Alkohols stellt man durch Erwärmen von Allyljodür mit oxalsaurem Silberoxyd zuerst oxalsaures Allyloxyd, $2\,C_6H_5O\,.\,2\,C_2O_3$, dar und zerlegt dieses mit Ammoniak, wobei Oxamid niederfällt, während Allyl-Alkohol abdestillirt werden kann.

Der Allyl-Alkohol ist eine klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, stechendem Geruch, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Er brennt mit etwas leuchtender Flamme. Kalium entwickelt aus dem Alkohol Wasserstoff und bildet Allyloxyd-Kali, $C_6H_5O\,.\,KO$. Letzteres geht beim Zusammenkommen mit Allyljodid in Allyläther, C_6H_5O oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2$ über. Man hat nämlich:

$$C_6H_5O\,.\,KO + C_6H_5J = KJ + 2\,C_6H_5O.$$

Der Allyläther (Allyloxyd) ist eine leichte, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit.

Aus dem Allyl-Alkohol erhält man durch Behandlung mit Schwefelsäure die Allyl-Schwefelsäure:

$$HO\,.\,C_6H_5O\,.\,2\,SO_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\,.\,C_6H_5\end{matrix}\right\}O_4.$$

welche mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz liefert.

Mit Chlor-, Brom- oder Jodphosphor giebt der Allyl-Alkohol Allylchlorür, C_6H_5Cl, Allylbromür, C_6H_5Br, oder Allyljodür, C_6H_5J. Diese Verbindungen werden auch aus dem Chlor- oder Brompropylen, $C_6H_6Cl_2$ und $C_6H_6Br_2$, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhalten.

Durch Oxydationsmittel, besonders leicht durch eine Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wird der Allyl-Alkohol in Acroleïn, $C_6H_4O_2$ und Acronsäure, $C_6H_4O_4$, verwandelt. Diese Verbindungen stehen zu dem Allyl-Alkohol in demselben Verhältniss wie Aldehyd und Essigsäure zu Aethyl-Alkohol.

316. Von den Verbindungen des Allyls beschreiben wir folgende hier ausführlicher:

Oxalsäure-Allyläther . $2\,C_6H_5O\,.\,2\,C_2O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\2\,C_6H_5\end{matrix}\right\}O_4$

Essigsäure-Allyläther . $C_6H_5O\,.\,C_4H_3O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2$

Allyljodür (Acryljodür) . . . . C_6H_5J

Allylsulfür (Knoblauchöl) . . . C_6H_5S, oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$

Allylsulfocyanür (Senföl) . $C_6H_5 . C_2NS_2$, oder $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$.

Oxalsäure-Allyläther (oxalsaures Allyloxyd oder Acryloxyd), $2\,C_6H_5O . 2\,C_2O_3$, entsteht, wie oben erwähnt, bei dem Digeriren von Allyljodür und oxalsaurem Silberoxyd neben Jodsilber; es ist eine farblose, schwere, in Wasser unlösliche, bei 270° C. siedende Flüssigkeit.

Essigsäure-Allyläther, $C_6H_5O . C_4H_3O_3$, wird durch Destillation von Allyljodür mit trocknem essigsaurem Silberoxyd als eine neutrale, auf Wasser schwimmende, ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 105° C. siedet.

Allyljodür (Acryljodür): C_6H_5J.

317. Das Allyljodür (auch wohl Propylenyljodür genannt); entsteht aus dem Allyl-Alkohol durch Behandlung mit Jodphosphor; man stellt es aber am leichtesten aus Glycerin durch Einwirkung von Jodphosphor dar. Es findet hierbei eine heftige Einwirkung statt, wobei neben Allyljodür noch Propylengas, C_6H_6 (289.), auftritt.

Das Allyljodür ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 101° C. siedet. In Wasser ist sie unlöslich, aber Alkohol oder Aether lösen sie leicht.

Sie zeigt leicht beim Erwärmen mit anderen Salzen, namentlich Silbersalzen, doppelte Zersetzung, wodurch die übrigen Allylverbindungen sich darstellen lassen.

Allylsulfür (Knoblauchöl):

C_6H_5S, oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$.

318. Durch Destillation der Zwiebeln von Knoblauch (*Allium sativum*) mit Wasser erhält man ein braunes, schweres Oel, von widerlichem Geruch, das ein Gemenge mehrerer Stoffe ist. Erhitzt man es im Kochsalzbad, so destillirt leicht eine fast farblose Flüssigkeit über, die auf Wasser schwimmt und den charakteristischen Knoblauchgeruch besitzt. Man reinigt es noch durch Destillation über metallisches Kalium, bis dieses nicht mehr seinen Metallglanz darin verliert. Es ist dann wasserhell, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Formel dieses reinen Oeles ist C_6H_5S; man nimmt an, dass dasselbe die Schwefelverbindung des Radicals Allyl, C_6H_5, sei.

Setzt man zu einer Lösung von Schwefelallyl in Weingeist

eine alkoholische Lösung von Einfach-Chlorquecksilber, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher sowohl Schwefel als Chlor in Verbindung mit Quecksilber und Allyl enthält. Man nimmt die Zusammensetzung:

$$(C_6H_5S + 2HgS) + (C_6H_5Cl + 2HgCl)$$

für den reinen Körper an. Vermuthlich besteht der erste Niederschlag aus $C_6H_5S + 2HgCl$, der sich z. B. in folgender Weise zusammengesetzt denken lässt:

$$3(C_6H_5S + 2HgCl) = (C_6H_5S + 2HgS) + 2(C_6H_5Cl + 2HgCl).$$

In ähnlicher Weise verhält sich das Schwefelallyl gegen Zweifach-Chlorplatin. Beide, in weingeistiger Lösung vermischt, geben auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich ist. Seine Formel ist $3(C_6H_5S \,.\, PtS_2) + (C_6H_5Cl \,.\, PtCl_2)$.

Behandelt man den vorhergehenden Niederschlag mit Schwefelammonium, so wird er braun, und verliert seine Löslichkeit in Alkohol und Aether vollkommen. Er hat hierdurch alles Chlor gegen Schwefel ausgetauscht und sich ganz in Schwefelplatin-Allyl, $C_6H_5S \,.\, PtS_2$, verwandelt.

Salpetersaures Silberoxyd und gereinigtes Knoblauchöl geben einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, während sich gleichzeitig weisse Krystalle abscheiden. Kocht man die Masse nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man beim Erkalten flache, fächerartig gruppirte Prismen von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd, $AgO \,.\, NO_5 + C_6H_5O$. Durch Zusatz von Ammoniak scheiden sich hieraus farblose Oeltropfen ab, die leichter als Wasser sind und einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch besitzen. Dasselbe Oel scheint auch ein Bestandtheil des rohen Knoblauchöls zu sein und bei dem Erhitzen von Senföl mit Natronkalk zu entstehen. Es vereinigt sich unmittelbar mit salpetersaurem Silberoxyd zu denselben farblosen Krystallen.

Man giebt dem Oel die Formel C_6H_5O und nennt es Allyloxyd. Es ist nicht untersucht, in welcher Beziehung es zum Allyl-Alkohol steht.

Allylsulfocyanür (Senföl):

$$C_6H_5 \,.\, C_2NS_2, \text{ oder } \begin{matrix} C_2N \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\}S_2.$$

319. Das ätherische Senföl bildet sich, sobald die schwarzen Senfsamen mit Wasser benetzt werden, in Folge einer Gäh-

rung; es ist aber in den Samen nicht fertig gebildet enthalten. Man befreit dieselben zuerst durch Pressen möglichst von fettem Oel, befeuchtet den Presskuchen mit Wasser und lässt ihn einige Stunden stehen, worauf man ihn mit Wasser destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht ein gelbes, schweres Oel über, welches durch Rectification gereinigt wird.

Künstlich stellt man es durch Behandlung von Allyljodür mit alkoholischer Lösung von Schwefelcyankalium dar. Aus dem Knoblauchöl kann man es erhalten, indem man die erwähnte Quecksilberverbindung desselben mit Schwefelcyankalium erhitzt.

Das reine Senföl ist eine farblose Flüssigkeit von starkem, die Schleimhaut heftig angreifendem Geruch; die geringste Menge davon macht die Augen thränen. Sein specif. Gewicht ist 1,010, sein Siedepunkt 148° C., seine Dampfdichte 3,4. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen löst es Schwefel und Phosphor auf, die in der Kälte sich wieder abscheiden.

Das Senföl liefert eine Anzahl interessanter Verwandlungsproducte, die wir zum Theil erst später bei den organischen Basen beschreiben werden. Es vereinigt sich nämlich mit Ammoniak (und ähnlich mit manchen organischen Basen) zu einer schwefelhaltigen Base $C_8 H_8 N_2 S_2$ (Thiosinamin). Kocht man es mit Bleioxydhydrat oder Barythydrat, so entsteht Sinapolin, $C_{14} H_{12} N_2 O_2$, neben kohlensaurem Salz und Schwefelmetall:

$$2\,(C_8 H_5 N S_2) + 6\,PbO + 2\,HO = C_{14} H_{12} N_2 O_2 + 4\,PbS + 2\,(PbO \cdot CO_2).$$

Das Aethylsulfocyanür vereinigt sich mit Schwefelmetallen und Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen zu eigenthümlichen Salzen. Versetzt man z. B. eine Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Senföl, so scheiden sich farblose rhombische Tafeln ab, von der Zusammensetzung:

$$C_8 H_5 N S_2 + KS \cdot HS, \text{ oder } C_2 N \cdot \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \cdot K \end{matrix}\right\} S_4;$$

eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium giebt auf Zusatz von Senföl weisse körnige Krystalle, von der Formel:

$$C_8 H_5 N S_2 + 2\,KS, \text{ oder } C_2 N \cdot \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ 2\,K \end{matrix}\right\} S_4.$$

Der in den schwarzen Senfsamen vorhandene Stoff, welcher durch Einwirkung des Ferments (Myrosin) in Senföl und andere unbekannte Producte (Glucose?) sich zerlegt, ist nicht genau

bekannt. Es scheint eine organische Säure zu sein, welche man Myronsäure genannt hat.

Die Myronsäure kann man aus den durch Pressen von fettem Oel befreiten Senfsamen in folgender Weise gewinnen. Man kocht sie mit Alkohol, wobei das Ferment coagulirt wird und seine Wirksamkeit verliert, so dass man durch laues Wasser aus dem abgepressten Rückstande das myronsaure Kali ausziehen kann. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das myronsaure Kali in farblosen Säulen. Die durch Weinsteinsäure daraus abgeschiedene Säure wurde als eine syrupartige, sehr saure Flüssigkeit erhalten, die nicht krystallisirte. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt, doch ist es gewiss, dass sie Schwefel und Stickstoff enthält.

Myrosin kann man aus den weissen Senfsamen durch Behandlung mit kaltem Wasser ausziehen, und aus der bei gelinder Wärme concentrirten Lösung mittelst Alkohol in weissen Flocken fällen. Setzt man eine geringe Menge davon zur Myronsäure, so tritt augenblicklich der Geruch von Senföl auf.

Alkohole der Reihe $C_{2n} H_{2n-6} O_2$.

320. Von diesen Alkoholen, welche den Säuren der Benzoësäure-Reihe entsprechen, kennt man bis jetzt nur zwei, nämlich den Benzoë-Alkohol, $C_{14} H_8 O_2$, und den Cumin-Alkohol, $C_{20} H_{14} O_2$, welche beide auf entsprechende Weise aus den Aldehyden entstehen. Wir beschreiben nur den

Benzoë-Alkohol (Benzyl-Alkohol):

$$C_{14} H_7 O + HO, \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_{14} H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

321. Der Benzoë-Alkohol entsteht aus dem Bittermandelöl bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung, wobei gleichzeitig benzoësaures Kali entsteht, welches sich in Krystallen abscheidet:

$$2\, C_{14} H_6 O_2 + KO \,.\, HO = C_{14} H_8 O_2 + KO \,.\, C_{14} H_5 O_3.$$

Auf Zusatz von Wasser löst sich das benzoësaure Kali auf und der Benzoë-Alkohol scheidet sich in ölartigen Tropfen ab.

Auch bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Benzylchlorür, $C_{14} H_7 Cl$ (322.), entsteht Benzoë-Alkohol.

Mit dem Benzoë-Alkohol scheint auch das aus dem Cinnameïn (322.) durch Zersetzung mit Kalilauge dargestellte Peruvin identisch zu sein.

Der Benzoë-Alkohol ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche bei 206° C. siedet; ihr specif. Gewicht ist 1,0628 bei 0° C. In Aether und Alkohol ist er leicht löslich, nicht in Wasser.

Salpetersäure (auch Sauerstoffgas bei Gegenwart von Platinschwarz) oxydirt ihn zu Bittermandelöl; concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure verwandeln ihn in eine harzige Substanz, $C_{14} H_6$, indem 2 Aeq. Wasser entzogen werden.

Geschmolzene Borsäure verwandelt den Alkohol beim Erwärmen über 100° C. in den Aether $C_{14} H_7 O$ oder $\left.\begin{matrix} C_{14} H_7 \\ C_{14} H_7 \end{matrix}\right\} O_2$, welcher eine zwischen 300° und 315° C. siedende ölige Flüssigkeit bildet. Concentrirte alkoholische Kalilauge zersetzt beim Erhitzen den Benzoë-Alkohol in benzoësaures Kali, Toluol (323.) und Wasserstoffgas:

$$3\,C_{14} H_8 O_2 + KO = KO \,.\, C_{14} H_5 O_3 + 2\,C_{14} H_8 + 3\,HO.$$

322. Von den Verbindungen des Radicals des Benzoë-Alkohols, $C_{14} H_7$, Benzyl oder Toluenyl genannt, führen wir folgende an:

Essigsäure-Benzäther . $C_{14} H_7 O \,.\, C_4 H_3 O_3$, oder $\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_{14} H_7 \end{matrix}\right\} O_2$

Benzoësäure-Benzäther $C_{14} H_7 O \,.\, C_{14} H_5 O_3$, oder $\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_2 \\ C_{14} H_7 \end{matrix}\right\} O_2$

Zimmtsäure-Benzäther
(Cinnameïn) . . . . . $C_{14} H_7 O \,.\, C_{18} H_7 O_3$, oder $\left.\begin{matrix} C_{18} H_7 O_2 \\ C_{14} H_7 \end{matrix}\right\} O_2$

Benzylchlorür . . . . . $C_{14} H_7 Cl$,

Benzylwasserstoff
(Toluol) . . . . . $C_{14} H_8$, ... oder $\left.\begin{matrix} C_{14} H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$.

Der Essigsäure-Benzäther (essigsaures Benzyloxyd), $C_{14} H_7 O \,.\, C_4 H_3 O_3$, wird beim Vermischen von Benzoë-Alkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure als farblose, ölartige, bei 210° C. siedende Flüssigkeit erhalten.

Der Benzoësäure-Benzäther (benzoësaures Benzyloxyd) $C_{14} H_7 O \,.\, C_{14} H_5 O_3$, welcher mit Benzoïn (168.) isomer ist, entsteht beim Zusammenbringen von Benzoë-Alkohol mit Benzoylchlorid. Er krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt über 20° C. und siedet bei 345° C.

Der Zimmtsäure-Benzäther (Cinnameïn), $C_{14}H_7O \cdot C_{18}H_7O_3$, findet sich in dem schwarzen Perubalsam neben Zimmtsäure und harzigen Stoffen. Behandelt man denselben erst mit kohlensaurem Natron und destillirt die sich abscheidende ölartige Flüssigkeit mit überhitzten Wasserdämpfen, so geht eine milchige Flüssigkeit über, aus welcher das Cinnameïn sich allmälig als ein wasserhaltiges Oel abscheidet. Es hat ein specif. Gewicht von 1,098 bei 15° C., und wird in der Kälte krystallinisch. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Kochende Kalilauge zerlegt es in Benzoë-Alkohol (Peruvin) und Zimmtsäure.

Benzylchlorür (Toluenylchlorür), $C_{14}H_7Cl$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Benzoë-Alkohol oder bei der Destillation von Toluol in einem Strom trocknen Chlorgases. Es ist eine bei 175° C. siedende Flüssigkeit von 1,117 specif. Gewicht bei 0°. Durch Kalihydrat wird es in Benzoë-Alkohol und Chlorwasserstoffsäure übergeführt. Mit Cyankalium giebt es Benzylcyanid, $C_{14}H_7 \cdot C_2N$, welches mit Alkalien behandelt, in Toluylsäure und Ammoniak sich spaltet.

Toluol:

$C_{14}H_8$, oder $C_{14}H_7\}$ H.

323. Das Toluol (Benzylwasserstoff) findet sich unter den Producten der trocknen Destillation der Steinkohlen, Harze, des Tolubalsams; es entsteht ferner bei der Destillation von Toluylsäure mit überschüssigem Kalk ($C_{16}H_8O_4 = C_{14}H_8 + 2CO_2$), sowie aus dem Benzoë-Alkohol bei der Behandlung mit Kali.

Es ist ein farbloses, dem Benzol ähnlich riechendes Oel, von 0,87 specif. Gewicht, das bei 109° C. siedet. Es ist in Wasser unlöslich, auch in Alkohol wenig löslich, leicht löslich in Aether.

Salpetersäure verwandelt es in Nitrotoluol, $C_{14}H_7NO_4$; dieses siedet bei 225° C. und riecht dem Bittermandelöl sehr ähnlich. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man Binitrotoluol, $C_{14}H_6N_2O_8$, welches bei 70° C. schmelzende Krystalle bildet.

Durch Chlorgas wird es in verschiedene chlorhaltige Producte verwandelt.

Zimmt-Alkohol (Styryloxydhydrat):

$$C_{18}H_9O + HO, \text{ oder } C_{18}\begin{matrix}H_9\\H\end{matrix}\Big\}O_2.$$

324. Der Zimmt-Alkohol (Styron) entsteht aus dem in dem Storaxbalsam vorkommenden Styracin (325.) durch Kochen mit Kalilauge. Das Styracin zerfällt hierbei in Zimmtsäure und Styron nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{16}O_4 + KO \cdot HO = KO \cdot C_{18}H_7O_3 + HO \cdot C_{18}H_9O.$$

Das mit den Wasserdämpfen übergehende Styron scheidet sich als eine ölartige Schicht ab, die nach einiger Zeit in langen glänzenden Krystallnadeln erstarrt. Es riecht angenehm, den Hyacinthen ähnlich, schmilzt bei 33° C. und destillirt in höherer Temperatur unverändert. In Wasser ist es wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Durch Oxydation mit Chromsäure wird es in Zimmtsäure verwandelt nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{10}O_2 + 4O = 2HO + C_{18}H_8O_4.$$

Der Sauerstoff der Luft verwandelt es bei Gegenwart von Platinschwarz in Zimmtöl (Zimmtsäure-Aldehyd), $C_{18}H_8O_2$. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Zimmtäther, $C_{18}H_9O$, übergeführt. Mit Schwefelkohlenstoff und Kali giebt es dem xanthogensauren Kali ähnliche Krystalle, von der Formel, $KO \cdot C_{18}H_9O \cdot 2CS_2$.

Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin):

$$C_{36}H_{16}O_4, \text{ oder } C_{18}\begin{matrix}H_7O_2\\H_9\end{matrix}\Big\}O_2.$$

325. Das Styracin findet sich hauptsächlich in dem flüssigen Storax und wird daraus gewonnen, indem man ihn mit kohlensaurem Natron auskocht, das zurückbleibende Harz mit kaltem Alkohol abwäscht, worin beigemengte gefärbte Stoffe sich lösen, und den Rückstand aus einer Mischung von Alkohol und Aether wiederholt umkrystallisirt. Das so dargestellte Styracin ist farblos, ohne Geruch und Geschmack; es schmilzt bei 50° C., ist in Wasser unlöslich und in kaltem Alkohol schwer löslich, löst sich aber leicht in kochendem Alkohol, sowie in Aether. Durch Chlorgas wird es in ein Substitutionsproduct $C_{36}H_{12}Cl_4O_4$ verwandelt. Kochende Kalilauge spaltet das Styracin in Zimmtsäure und Zimmt-Alkohol (324.).

Glycerin:

$$C_6H_8O_6, \text{ oder } C_6H_5O_2\left.\begin{matrix}\\H_3\end{matrix}\right\}O_4.$$

326. Das Glycerin ist ein den Alkoholen in mancher Beziehung ähnlicher Körper, welcher fast in allen Fetten in gepaarter Verbindung enthalten ist, und aus denselben durch Behandlung mit Kali oder Bleioxyd oder auch durch über 100° C. warmen Wasserdampf abgeschieden wird. Man gewinnt ihn am besten, wenn man feinzerriebenes Bleioxyd mit Fetten, z. B. Olivenöl, und etwas Wasser erhitzt, wobei die fetten Säuren mit dem Bleioxyd sich vereinigen und das Glycerin in dem Wasser gelöst bleibt. Die wässerige Lösung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxyd befreit, und das Glycerin durch Eindampfen als ein farbloser, nicht krystallisirender Syrup erhalten. Er besitzt ein specif. Gewicht von 1,27 und schmeckt sehr süss, weshalb man das Glycerin früher Oelsüss nannte. Es ist schon mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig und bei starkem Erhitzen verflüchtigt sich ein Theil desselben unzersetzt, während der grössere Theil unter Zurücklassung von Kohle eine Zersetzung erleidet. In Berührung mit Hefe zersetzt sich das Glycerin bei 20 bis 30° C. und liefert dabei eine reichliche Menge von Propionsäure. Mit Kalihydrat erhitzt, wird es, unter Entwickelung von Wasserstoff, in essigsaures und ameisensaures Kali verwandelt:

$$C_6H_8O_6 + 2KO = KO.C_4H_3O_3 + KO.C_2HO_3 + 4H.$$

Beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure geht es unter Verlust von Wasser in Acrol, $C_6H_4O_2$ (151.), über. Beim Vermischen von Glycerin mit Jodphosphor, PJ_2, findet nach kurzer Zeit eine heftige Einwirkung statt, wobei Propylen (289.) gasförmig entweicht und Allyljodür (317.) überdestillirt. Das Glycerin verbindet sich mit den Basen zu sehr unbeständigen Verbindungen; es löst Kupferoxyd, Bleioxyd, Kalk, Baryt und Strontian auf. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es in Nitroglycerin verwandelt, welches nicht in Wasser, aber in Aether löslich ist, und beim Erhitzen heftig explodirt.

327. Das Glycerin vereinigt sich ähnlich wie die Alkohole mit den Säuren zu gepaarten Säuren, sowie zu neutralen Verbindungen, welche man Glyceride nennt. In den mit Glycerin gepaarten Säuren ist 1 Aeq. Glycerin mit 2 oder 3 Aeq.

Säure unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser verbunden. In den neutralen Verbindungen des Glycerins (Glyceride) kommen folgende Verhältnisse vor:

1 Aeq. Glycerin + 1 Aeq. Säure — 2 Aeq. Wasser (z. B. Acetin);
1 Aeq. Glycerin + 2 Aeq. Säure — 4 Aeq. Wasser (z. B. Diacetin);
1 Aeq. Glycerin + 3 Aeq. Säure — 6 Aeq. Wasser (z. B. Triacetin).

Mit den Wasserstoffsäuren hat man noch ferner die Verbindungsverhältnisse:

1 Aeq. Glycerin + 1 Aeq. Säure — 4 Aeq. Wasser.

Diese Verbindungen des Glycerins entstehen beim Erhitzen des Glycerins mit den concentrirten Säuren. Zur Darstellung der Glyceride neutralisirt man nach längerem Erwärmen die noch unverbundene Säure mit einer Base, setzt hierauf Aether zu, welcher nur die neutrale Glycerinverbindung löst und beim Verdunsten in reinem Zustande hinterlässt.

Die Constitution der Glycerinverbindungen ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Man kann darin ein mit 1 Aeq. Wasserstoff äquivalentes Radical, $C_6H_5O_2$, annehmen, wonach die Constitution der Verbindungen sich in folgender Weise beispielsweise anführen lässt.

Die Verbindungen leiten sich von den Grundformen

$$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6;\quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\text{ und }\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\text{ ab,}$$

indem 1 Aeq. Wasserstoff durch $C_6H_5O_2$ (Glyceryl), die übrigen theilweise oder ganz durch Säureradicale oder Cl, Br, vertreten werden.

Glycerin . . . . . $C_6H_5O_2 + O + 3HO$, oder $\left.\begin{matrix}H\,.\,C_6H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Acetin $C_6H_5O_2 + O + 2HO + C_4H_3O_3$, oder $\left.\begin{matrix}H\,.\,C_6H_5O_2\\H\,.\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$

Diacetin $C_6H_5O_2 + O + HO + 2\,C_4H_3O_3$, oder $\left.\begin{matrix}H\,.\,C_6H_5O_2\\2\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$

Triacetin . . . . $C_6H_5O_2 + O + 3\,C_4H_3O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\3\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$

Chlorhydrin . . . . $C_6H_5O_2 + Cl + 2HO$, oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H_2\,.\,Cl\end{matrix}\right\}O_2$

Dichlorhydrin . . . . $C_6H_5O_2 + Cl + HCl$, oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\,.\,Cl_2\end{matrix}\right\}$

Epichlorhydrin . . . . . $C_6H_5O_2 + Cl$, oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$.

Wir werden folgende Verbindungen des Glycerins näher beschreiben:

Glycerin-Schwefelsäure:

$$HO \,.\, C_6H_7O_5 \,.\, 2SO_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix} H \,.\, S_2O_4 \\ H_2 \,.\, C_6H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_6.$$

328. Diese gepaarte Säure bildet sich beim Mischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt die saure Flüssigkeit mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kalk. Der glycerinschwefelsaure Kalk,

$$CaO \,.\, C_6H_7O_5 \,.\, 2SO_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix} Ca \,.\, S_2O_4 \\ H_2 \,.\, C_6H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_6,$$

bleibt gelöst, und wird durch Abdampfen in Krystallen erhalten. Die Säure kann man aus dem Kalksalz durch Oxalsäure abscheiden, wobei sie in dem Wasser gelöst bleibt, beim Verdunsten aber leicht in Glycerin und Schwefelsäure zerfällt. Sie reagirt stark sauer und fällt die Barytsalze nicht.

Glycerin-Phosphorsäure:

$$2HO \,.\, C_6H_7O_5 \,.\, PO_5, \text{ oder } \left.\begin{matrix} H_2(PO_4) \\ H_2 \,.\, C_6H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_6.$$

329. Die Glycerin-Phosphorsäure kommt an Basen gebunden in dem Eigelb vor, und kann dargestellt werden, wenn man Glycerin mit gepulverter glasiger Phosphorsäure versetzt. Es findet hierbei eine bedeutende Wärmeentwickelung statt, die man durch Abkühlen mässigt, worauf man mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt.

Der glycerinphosphorsaure Baryt, $2BaO \,.\, C_6H_7O_5 \,.\, PO_5$, oder $\left.\begin{matrix} Ba_2 \,.\, PO_4 \\ H_2 \,.\, C_6H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_6$, bleibt in dem Wasser gelöst und wird nach dem Einengen durch Zusatz von Alkohol, worin er unlöslich ist, ausgefällt. Zersetzt man das Barytsalz genau durch verdünnte Schwefelsäure, so wird der Baryt abgeschieden, und die in Lösung bleibende Glycerin-Phosphorsäure lässt sich durch vorsichtiges Verdunsten im leeren Raume als eine syrupdicke Flüssigkeit von stark saurem Geschmack erhalten. Schon in gelinder Wärme zerfällt sie in Glycerin und freie Phosphorsäure. Mit 2 Aeq. Basis bildet sie neutrale, in Wasser lösliche Salze. Das Kalksalz ist dadurch ausgezeichnet, dass es aus der kalt gesättigten Lösung beim Kochen in perlglänzenden Blättchen gefällt wird, weil es in der Wärme viel weniger löslich ist als in der Kälte.

Neutrale Glycerinverbindungen (Glyceride).

330. Chlorhydrin, $C_6H_7ClO_4 = C_6H_8O_6 + HCl - 2HO$, erhält man bei längerem Erhitzen des mit Chlorwasserstoffsäure gesättigten Glycerins im Wasserbade, Neutralisation mit kohlensaurem Kali und Ausziehen mit Aether. Beim Verdunsten hinterbleibt es als neutrale Flüssigkeit, die bei 227° C. siedet und mit Wasser sich mischen lässt.

Dichlorhydrin, $C_6H_6Cl_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2HCl - 4HO$. Wenn eine Lösung von Glycerin in rauchender Salzsäure längere Zeit auf 100° C. erhitzt wird, so entsteht diese Verbindung. Es ist ferner das Hauptproduct der Einwirkung von Phosphorchlorid (PCl_3 oder PCl_5) auf Glycerin. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 178° C. siedet. Specif. Gewicht 1,37.

Epichlorhydrin, $C_6H_5ClO_2 = C_6H_8O_6 + HCl - 4HO$, entsteht beim längeren Erhitzen einer Lösung von Dichlorhydrin in rauchender Salzsäure auf 100° C. Man sättigt hierauf mit kohlensaurem Kali und destillirt, wobei das Epichlorhydrin zuerst übergeht. Es ist eine ölartige Flüssigkeit von 1,2 specif. Gewicht, die bei 120 bis 130° C. siedet.

331. Acetin (Monacetin), $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 - 2HO$, erhält man bei längerem Erhitzen einer Mischung von Glycerin und Essigsäurehydrat auf 100° C. als eine mit wenig Wasser mischbare Flüssigkeit, welche auf Zusatz von mehr Wasser sich trübt. In Aether ist es löslich.

Diacetin, $C_{14}H_{12}O_{10} = C_6H_8O_6 + 2C_4H_4O_4 - 4HO$, entsteht bei längerem Erhitzen von Essigsäurehydrat mit Glycerin auf 200° C. Es ist eine bei — 40° C. gestehende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser sich mischen lässt und in Aether löslich ist.

Triacetin, $C_{18}H_{14}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3C_4H_4O_4 - 6HO$, bildet sich beim Erhitzen von Diacetin mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäurehydrat auf 250° C. Es ist eine in Wasser unlösliche, flüchtige Flüssigkeit von 1,174 specif. Gewicht.

332. Auch die Buttersäure bildet entsprechende Glyceride, nämlich:

Monobutyrin,	$C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_8O_6 + C_8H_8O_4 - 2HO$
Dibutyrin,	$C_{22}H_{20}O_{10} = C_6H_8O_6 + 2C_8H_8O_4 - 4HO$
Tributyrin,	$C_{30}H_{26}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3C_8H_8O_4 - 6HO$.

Es sind neutrale ölartige Flüssigkeiten. Diese Verbindungen entstehen beim Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin auf 200°

bis 240° C., leichter noch bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure. Das Tributyrin findet sich in der Kuhbutter.

333. Monomargarin (Monopalmitin), $C_{38}H_{38}O_8 = C_6H_8O_6 + C_{32}H_{32}O_4 - 2HO$; Schmelzpunkt 58° C.

Dimargarin (Dipalmitin), $C_{70}H_{68}O_{10} = C_6H_8O_6 + 2C_{32}H_{32}O_4 - 4HO$; Schmelzpunkt 59° C.

Trimargarin (Tripalmitin), $C_{102}H_{98}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3C_{32}H_{32}O_4 - 6HO$; Schmelzpunkt 63° C.

Diese drei Glyceride erhält man beim Erhitzen von Margarinsäure (Palmitinsäure) mit Glycerin, und je nach dem Verhältniss von Säure und Glycerin, sowie dem angewendeten Wärmegrad (100 bis 270° C.) und der Zeitdauer, entweder die eine oder die andere.

Es sind neutrale, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe, welche beim Kochen mit Alkalien oder Bleioxyd und Wasser verseift werden, wobei Glycerin frei wird.

Das Trimargarin (Margarin) findet sich in der Natur sehr verbreitet in der Mehrzahl der Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Man stellt es am besten aus dem Olivenöl dar, indem man dieses auf 0° C. erkaltet, und das in fester Form sich abscheidende Margarin durch Auspressen von dem flüssigen Oleïn trennt. Die abgepresste Masse wird hierauf einer höheren Temperatur ausgesetzt und wieder durch Pressen von dem flüssigen Antheil befreit, womit man fortfährt, bis der Pressrückstand bei 36° C. schmilzt. Man krystallisirt zuletzt aus einem Gemenge von Alkohol und Aether um, wobei die letzten Antheile von Oleïn gelöst bleiben. Das Margarin krystallisirt aus Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, die in kaltem Alkohol schwer, leicht in heissem, am leichtesten in Aether löslich sind. Es hat 3 Schmelzpunkte bei 46°, 62° und 63° C.

334. Monostearin, $C_{42}H_{42}O_8 = C_6H_8O_6 + C_{36}H_{36}O_4 - 2HO$,

Distearin, $C_{78}H_{76}O_{10} = C_6H_8O_6 + 2C_{36}H_{36}O_4 - 4HO$,

Tristearin, $C_{114}H_{110}O_{12} = C_6H_8O_6 + 3C_{36}H_{36}O_4 - 6HO$,

erhält man beim Erhitzen wechselnder Mengen von Stearin und Glycerin auf 100 bis 270° C. als neutrale, krystallisirbare, fettartige Körper.

Das Tristearin ist ein sehr häufiger Bestandtheil der Fette des Thierreichs, und des Pflanzenreichs; man nennt es gewöhnlich Stearin. Das Stearin lässt sich aus dem Hammeltalg durch Behandung mit Aether darstellen. Zuerst behandelt man den Hammeltalg

mit kaltem Aether, welcher vorzugsweise Margarin und Oleïn auflöst und das Stearin grösstentheils zurücklässt, welches zuletzt wiederholt in kochendem Aether gelöst wird, woraus es beim Abkühlen in Krystallen anschiesst. So dargestellt, bildet das Stearin farblose perlmutterglänzende Schuppen, die bei 63° C. schmelzen und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Es ist in Alkohol und in Aether in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme wird es aber namentlich von Aether in reichlicher Menge gelöst. Mit Kalilauge behandelt, liefert es stearinsaures Kali und Glycerin.

Erhitzt man Stearin 4 oder mehr Grade über seinen Schmelzpunkt (63° C.) so erstarrt es beim Erkalten erst bei etwa 51° C. Das hierbei festgewordene Stearin schmilzt schon beim Erhitzen auf 53° C., erlangt aber beim Erstarren wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt 63° C. Hat man das bei 63° C. geschmolzene Stearin nicht höher als höchstens bis 65° C. erhitzt, so erstarrt es schon bei 61° C. Nachdem es fest geworden ist, muss man es bis 66° C. erhitzen, um es zu schmelzen. Das Stearin zeigt daher drei Modificationen mit den Schmelzpunkten 53°, 63° und 66° C. (ähnlich wie das Margarin).

335. Auch die Oelsäure bildet drei Glyceride:

Monoleïn, $C_{42}\ H_{40}\ O_8 = C_{36}\ H_{34}\ O_4 + C_6\ H_8\ O_6 - 2\ H\ O$
Dioleïn, $C_{78}\ H_{72}\ O_{10} = 2\ C_{36}\ H_{34}\ O_4 + C_6\ H_8\ O_6 - 4\ H\ O$
Trioleïn, $C_{114}\ H_{104}\ O_{12} = 3\ C_{36}\ H_{34}\ O_4 + C_6\ H_8\ O_6 - 6\ H\ O$.

Sie lassen sich künstlich darstellen durch Erhitzen von Oelsäure und Glycerin auf 100° C.; durch Behandlung mit Bleioxyd und Wasser werden sie bei 100° C. nur langsam zerlegt.

Das Trioleïn, gewöhnlich Oleïn genannt, bildet den flüssigen Theil der nicht trocknenden Oele des Thier- und Pflanzenreichs. Man gewinnt es durch Erkalten der Oele auf 0° C., Abpressen und Auflösen des flüssigen Theils in Alkohol. Erkaltet man den Alkohol auf 0° C., so scheidet sich alles Margarin, welches sich gelöst hatte, ab, worauf man durch Zusatz von Wasser das Oleïn ausfällt. Das Oleïn ist ein farbloses Oel, welches erst unter — 5° C. in Krystallnadeln erstarrt. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich, mischt sich aber mit Aether in jedem Verhältniss. An der Luft wird es allmälig gelb und ranzig, indem die Oelsäure eine Zersetzung erleidet. Bei der Behandlung mit Alkalien liefert es ölsaures Alkali und Glycerin. Durch Behandlung mit salpeteriger Säure wird das Oleïn fest, indem es in das isomere Elaïdin übergeht. Dieses schmilzt bei 36° C. und lie-

fert, mit Kali verseift, Elaïdinsäure und Glycerin. Die in den trocknenden Oelen enthaltene, dem Olein ähnliche Verbindung hat man Olanin genannt, doch sind ihre Eigenschaften wenig erforscht. Das Olanin wird durch salpeterige Säure nicht fest.

Natürliche Fette.

336. Die in der Natur vorkommenden Fette und fetten Oele sind stets Gemenge von Glyceriden (dem Tristearin, Trimargarin, Triolein entsprechend zusammengesetzten Verbindungen) der fetten Säuren und Oelsäuren. Es ist wahrscheinlich, dass in den Fetten auch Glyceride vorkommen, welche gleichzeitig verschiedene fette Säuren enthalten, z. B. ein Disteamargarin,

$$C_6H_8O_6 + 2\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{32}H_{32}O_4 - 6\,HO = C_{110}H_{106}O_{12},$$

im Hammelstalg. Sie sind sehr verbreitet sowohl in dem Pflanzenreich, als in dem Thierreich, in ersterem besonders in dem Samen angehäuft, in letzterem namentlich in dem Zellengewebe abgelagert. Meistens ist das Fett in eigenen Zellen eingeschlossen, und wird daher am besten gewonnen, indem man die Zellen zerstört, entweder durch Zerreiben, wie bei den meisten Pflanzensamen, oder indem man die Zellwände auflöst, was am zweckmässigsten bei dem thierischen Fett durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge oder Schwefelsäure in der Wärme geschieht. Um das Fett aus solchen Stoffen darzustellen, in denen es nur in geringer Menge vorhanden ist, löst man es am besten durch Behandlung mit Aether auf, der es bei dem Verdunsten unverändert hinterlässt. Die Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssige, theils feste Körper. Erstere nennt man fette Oele, letztere Talgarten, oder wenn sie sehr weich sind, Schmalz- oder Butterarten. In Wasser sind sie sämmtlich unlöslich, in Weingeist meistens schwer löslich, leicht löslich in Aether, ätherischen Oelen und Holzgeist. Sie sind alle specifisch leichter als Wasser und schwimmen daher darauf. Auf Papier verursachen sie Flecken und machen es durchscheinend; die Flecken verschwinden selbst bei dem Erwärmen nicht. Sie lösen Schwefel, Phosphor und andere in Wasser unlösliche Körper auf. Bei dem Erhitzen verflüchtigen sie sich meist unter Zersetzung, indem sie über 300° C. zu sieden scheinen.

An der Luft nehmen die Fette allmälig Sauerstoff auf, wodurch sie eine wesentliche Veränderung erleiden. Einige über-

ziehen sich hierbei mit einer Haut und trocknen zuletzt zu einer durchsichtigen Masse ein. Man nennt diese trocknende Oele. Andere werden dagegen an der Luft zähe und dick und erhalten einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und Geschmack. Letztere Veränderung findet hauptsächlich bei Gegenwart von Eiweiss, Schleim oder überhaupt fäulnissfähiger Stoffe statt, und sie ist eine wahre Gährung, bei welcher unter anderen Producten fette Säuren entstehen. Die Oxydation der trocknenden Oele wird dagegen durch die Gegenwart von Eiweiss oder Schleim verzögert, und sie trocknen um so rascher, je vollständiger man diese Stoffe daraus entfernt. Die fetten Oele erleiden, wie erwähnt, durch Behandlung mit Alkalien eine Zersetzung in Glycerin und eine oder mehrere fette Säuren und Oelsäuren. Die Verschiedenheit der zahllosen Menge von Fetten des Thier- und Pflanzenreichs beruht theils auf einer Verschiedenheit der fetten Säuren, welche sie liefern, theils auf dem verschiedenen Verhältniss, in welchem dieselben fetten Säuren und Oelsäuren in dem Fette vermischt sind. Bei der Zersetzung der Fette in Glycerin und fette Säuren wird stets eine gewisse Menge von Wasser aufgenommen, so dass die Summe der Fettsäuren und des Glycerins stets mehr beträgt, als die angewandte Fettmenge.

Durch concentrirte Schwefelsäure, welche sich mit den Fetten bei gewöhnlicher Temperatur mischen lässt, werden dieselben unter Bildung von Glycerinschwefelsäure zersetzt, und im Falle ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, vereinigt sich diese auch mit den abgeschiedenen fetten Säuren zu Doppelsäuren, welche aber bei der Behandlung mit kochendem Wasser in freie Schwefelsäure und den fetten Säuren isomere Säuren zersetzt werden. Auf dieses Verhalten der Fette zu Schwefelsäure stützt sich die Reinigung derselben von Eiweiss und Schleim, womit die unmittelbar durch Pressen erhaltenen Oele stets vermengt sind, und welche bei dem Verbrennen des Oels im Dochte verkohlt zurückbleiben und denselben verstopfen. Man schüttelt die Oele mit einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure, wodurch die Beimengungen coagulirt werden, und zugleich etwas Glycerinschwefelsäure entsteht, die man durch Waschen mit Wasser oder Einleiten von Wasserdampf von dem Oel trennt. Sollte hierbei ein Theil der Schwefelsäure, von der man übrigens nur zwei bis drei Procente zusetzt, mit den fetten Säuren sich vereinigt haben, so wird die Doppelsäure durch den Wasserdampf zersetzt und die Schwefelsäure in dem Wasser gelöst.

Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure wirken auf die Fette

heftig ein. Erstere drei Elemente bilden hierbei Substitutionsproducte, die man nicht näher kennt, die Salpetersäure aber liefert dieselben Producte, welche die fetten Säuren und das Glycerin für sich geben würden.

Fette nicht trocknende Oele.

337. Olivenöl oder Baumöl wird aus den fast reifen Früchten des Olivenbaumes durch Auspressen gewonnen und ist gewöhnlich ein blassgelbes, zuweilen auch farbloses Oel von feinem Geruch und Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 0,91; es besteht vorzugsweise aus Margarin und Oleïn, welches erstere sich schon einige Grade über Null in Krystallen abscheidet, wodurch das Oel fest wird.

Mandelöl. Es wird sowohl aus den süssen als auch den bitteren Mandeln durch Pressen gewonnen und ist hellgelb, dünnflüssig von 0,92 specif. Gewicht. Es enthält fast nur Oleïn und wenig Margarin. Es wird leicht ranzig und löst sich in Alkohol ziemlich leicht auf.

Palmöl wird aus den grünen Schalen von *Elaïs Guianensis* gewonnen und kommt als ein gelbes, bei 27° C. schmelzendes Fett in den Handel vor. Es besteht vorzugsweise aus Margarin und Oleïn; es wird leicht ranzig und schmilzt dann schwieriger; es lässt sich durch Erhitzen bei Zutritt von Luft, bis es fast anfängt zersetzt zu werden, entfärben. Es wird viel zur Darstellung von Seifen, sogenannten Stearinlichtern, und als Schmiere für Maschinen angewendet.

Rindstalg wird durch Auslassen des Fettes von Rindvieh gewonnen. Er schmilzt bei 37° C. und enthält sowohl Stearin als auch Margarin und Oleïn.

Trocknende Oele.

338. Leinöl. Die Leinsamen liefern durch Auspressen etwa 20 Procent dieses Oels, welches ziemlich dickflüssig ist und selbst in starker Kälte nicht fest wird. Es enthält neben Olanin nur wenig Margarin. Man wendet es vorzugsweise zu den Firnissen an, wobei man es entweder erhitzt, bis es anfängt sich zu zersetzen, oder auch mit Bleiglätte und einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd längere Zeit unter wiederholtem Umschütteln stehen lässt. Zu der Buchdruckerschwärze erhitzt man das Leinöl, bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hier-

auf an und lässt es fortbrennen, bis es eine dickzähe Consistenz angenommen hat.

Mohnöl wird durch Auspressen der Mohnsamen als ein blassgelbes dünnes Oel erhalten, das bei — 18° C. fest wird. Aehnliche trocknende Oele sind das Hanföl, Nussöl und das Ricinusöl, welches letztere bei dem Verseifen eigenthümliche fette Säuren und Ricinölsäure (158.) liefert. Es unterscheidet sich auch von den anderen Oelen dadurch, dass es sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischen lässt. Das Ricinusöl wird als ein Abführungsmittel häufig angewendet. Bei der trocknen Destillation liefert es, wie früher erwähnt, Oenanthal und bei der Oxydation mit Salpetersäure Oenanthylsäure. Bei dem Erhitzen mit Kalihydrat liefert es Capryl-Alkohol und Brenzölsäure (oder Capryl-Aldehyd).

Metallverbindungen der Alkoholradicale.

339. Die Alkoholradicale vereinigen sich mit den Metallen und einigen den Metallen nahestehenden Metalloïden zu eigenthümlichen gepaarten Radicalen, die durch ihre grosse Affinität zu Sauerstoff, Chlor und den anderen Halogenen ausgezeichnet sind. Die Oxyde dieser metallhaltigen Radicale sind meistens starke Basen, welche den Metalloxyden in allen Verhältnissen entsprechen; in einzelnen Fällen zeigen jedoch die höheren Sauerstoffverbindungen dieser gepaarten Radicale den Charakter von Säuren. Wir wollen diese Radicale und ihre Verbindungen, welche in Bildungsweise und ihrem ganzen Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen, im Zusammenhange beschreiben.

Als allgemeine Entstehungsweise dieser gepaarten Radicale kann man die Einwirkung der Jodverbindungen (der Alkoholradicale) auf Metalle, oder am besten die Legirungen der schweren Metalle mit Kalium oder Natrium anführen.

Antimonkalium und Aethyljodür verwandeln sich in Antimontriäthyl, $3\,(C_4H_5)\,Sb$, und Jodkalium, nach der Gleichung:

$$3\,C_4H_5\,J + SbK_3 = 3\,(C_4H_5)\,Sb + 3\,KJ.$$

Methyljodür und Zink bilden beim Erhitzen (besonders bei Gegenwart von Aether) Zinkmethyl und Jodzink:

$$C_2H_3J + 2\,Zn = C_2H_3\,.\,Zn + ZnJ.$$

Quecksilber verwandelt das Jodmethyl im directen Sonnenlicht in Quecksilbermethyljodür:

$$C_2H_3J + 2\,Hg = C_2H_3Hg_2 . J.$$

In letzterem Falle entsteht daher nicht das freie Radical, sondern die Jodverbindung desselben.

Arsenäthyl- und Arsenmethyl-Verbindungen.

340. Man kennt drei Verbindungen von Arsen mit Aethyl, welche sich als Radicale betrachten lassen, nämlich:

Arsenbiäthyl (Aethylkakodyl) $2\,(C_4H_5) . As$ od. $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\,As\\(C_4H_5)_2\,As\end{matrix}\right\}$

Arsentriäthyl (Arsenäthyl) . $3\,(C_4H_5) . As$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}As$

Arsenteträthyl (Arsenäthylium) $4\,(C_4H_5) . As.$

Die beiden ersten Verbindungen kennt man für sich, die letzte wird als Radical in einigen Verbindungen angenommen.

Aehnliche Verbindungen bildet das Arsen mit Methyl, wovon man bis jetzt kennt:

Arsenbimethyl (Kakodyl), $2\,(C_2H_3)\,As$ od. $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\,As\\(C_2H_3)_2\,As\end{matrix}\right\}$

Arsentetramethyl (Arsenmethylium) . . $4\,(C_2H_3)\,As$

Arsenmethyläthylium . . . $2\,(C_2H_3)\;2\,(C_4H_5)\,As.$

Arsenbiäthyl (Aethylkakodyl) $C_8H_{10}As = 2\,(C_4H_5)\,As.$

341. Beim Vermischen von Aethyljodür mit Arsennatrium (durch Zusammenschmelzen von Natrium und Arsen dargestellt) findet eine lebhafte Einwirkung statt, wobei Arsenbiäthyl und Arsentriäthyl (neben Jodnatrium) entstehen, die man durch fractionirte Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre trennt. Das Arsenbiäthyl geht hierbei gegen das Ende der Destillation über und wird als gelbliche, stark knoblauchartige Flüssigkeit erhalten. Es ist nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich; es siedet zwischen 185 und 195° C. Bei Zutritt von Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel, und zeigt noch stärkere Affinität zu diesen Stoffen als das freie Arsen. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle und verwandelt Schwefelsäure in schweflige Säure.

Beim Stehen in weingeistiger Lösung an der Luft verwandelt es sich allmälig in Arsenbiäthylsäure, $2(C_4H_5)AsO_3 + HO$ oder $2(C_4H_5)AsO_2\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2$, welche beim Abdampfen in zerfliesslichen, sauren Blättchen krystallisirt. Sie bildet mit den Metalloxyden bestimmte, grossentheils lösliche und krystallinische Salze.

Eine dem Kakodyloxyd, $2(C_2H_3)AsO + HO$, (345,) entsprechende Verbindung ist noch nicht bekannt, dagegen wohl die Jodverbindung, $2(C_4H_5)AsJ$, welche man durch directe Vereinigung von Jod und Arsenbiäthyl als ein gelbes, in Wasser unlösliches Oel erhält.

Arsentriäthyl: $C_{12}H_{15}As$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}As.$

342. Es entsteht neben Arsenbiäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium und destillirt vor diesem über.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von unangenehmem Geruch, die nicht in Wasser, aber in Alkohol und in Aether löslich ist. Es beginnt bei 140° C. zu sieden, doch zersetzt es sich dabei zum Theil. Es raucht an der Luft, oxydirt sich, doch ohne zu brennen; Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Arsentriäthyloxyd.

Das Arsentriäthyloxyd, $3(C_4H_5)AsO_2$, entsteht bei der Oxydation der ätherischen Lösung des Arsentriäthyls an der Luft, und wird als gelbliches Oel, von unangenehmem Geruch erhalten. Es reagirt neutral.

Arsentriäthylsulfid, $3(C_4H_5)As.S_2$, wird in schönen säulenförmigen Krystallen bei dem Kochen der ätherischen Lösung des Arsentriäthyls mit Schwefelblumen erhalten. Es ist geruchlos, in Weingeist, Wasser und Aether in der Wärme löslich.

Arsentriäthyljodür, $3(C_4H_5)As.J_2$, scheidet sich beim Vermischen der ätherischen Lösung von Arsentriäthyl und Jod in gelben Flocken ab, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

Arsenteträthyl- (Arsenäthylium-) Verbindungen.

343. Das Arsentriäthyl vereinigt sich direct mit Jodäthyl zu Arsenäthyliumjodür:

$$3(C_4H_5)As + C_4H_5J = 4(C_4H_5)As.J.$$

Dieses krystallisirt in farblosen, in Wasser und Weingeist löslichen, in Aether unlöslichen Nadeln. Durch Silberoxyd wird es in Arsenäthyliumoxyd, $4\,(C_4H_5)AsO$ verwandelt, welches beim Eindampfen als weisse, zerfliessliche Masse hinterbleibt. Es ist eine starke Base, von alkalischer Reaction, die Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es vereinigt sich mit den Säuren zu neutralen und sauren Salzen (z. B. $4\,(C_4H_5)AsO\,.\,SO_3 + HO\,.\,SO_3$).

Arsenbimethyl-(Kakodyl-) Verbindungen.

344. Das Arsenbimethyl (Kakodyl), $C_4H_6As = 2\,(C_2H_3)As$ wurde zuerst in Verbindung mit Sauerstoff auf eigenthümlichem Wege, nämlich bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem Kali und arseniger Säure erhalten. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt man das Oxyd in die entsprechende Chlorverbindung C_4H_6AsCl, woraus durch Metalle das Chlor abgeschieden und das Radical Kakodyl für sich erhalten wird.

Die leichte Oxydirbarkeit und die Giftigkeit des Kakodyls machen besondere Vorsichtsmaassregeln hierbei nothwendig. Man bringt in einer mit trockner Kohlensäure gefüllten Glaskugel Chlorkakodyl zu Zinkspänen, und erwärmt gelinde im Wasserbade, worauf man durch Zusatz von Wasser das gebildete Chlorzink auflöst, während das freie Kakodyl als eine schwere ölartige Flüssigkeit unter der Chlorzinklösung sich ansammelt. Das Kakodyl wird endlich durch Chlorcalcium entwässert, und durch Destillation rein erhalten. Alle Operationen müssen hierbei unter Abhaltung der Luft vorgenommen werden, indem man die Apparate mit Kohlensäure anfüllt.

Das Kakodyl ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 170° C. etwa siedet, und bei — 6° C. zu einer eisartigen Masse erstarrt. Sobald es an die Luft kommt, entzündet es sich und verbrennt mit blasser Flamme zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure. Lässt man die Luft nur sparsam zutreten, so entzündet es sich nicht, sondern oxydirt sich allmälig zu kakodylsaurem Kakodyloxyd, $C_4H_6AsO\,.\,C_4H_6AsO_3$. In ähnlicher Weise vereinigt es sich unmittelbar mit Chlor zu Chlorkakodyl, C_4H_6AsCl, und mit Schwefel zu Schwefelkakodyl, C_4H_6AsS. Durch Salpetersäure wird es in salpetersaures Kakodyloxyd verwandelt. Erhitzt man das Kakodyl für sich in abgeschlossenen Räumen auf 300 bis 400° C., so zerfällt es in me-

tallglänzendes Arsen und ein Gemenge von Sumpfgas und ölbildendem Gas:

$$2\,(C_4H_6As) = 2\,(C_2H_4) + C_4H_4 + 2\,As.$$

Das Kakodyl, welches sich fast in allen Beziehungen wie ein einfacher Körper verhält, lässt sich als eine gepaarte Verbindung von 1 Aeq. Arsen mit 2 Aeq. Methyl ansehen $= 2\,(C_2H_3)As$. Seinen Namen hat es von dem furchtbaren Geruch seiner Verbindungen (von κακός, schlecht, und ὀδεῖν, riechen). Man kennt folgende Verbindungen des Kakodyls ($C_4H_6As = Kd$):

Kakodyloxyd	$2\,(C_4H_6AsO)$	$= \left.\begin{matrix}Kd\\Kd\end{matrix}\right\}O_2$
Kakodylsäure . . .	$HO.C_4H_6AsO_3$	$= \left.\begin{matrix}Kd\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Einfach-Chlorkakodyl . .	C_4H_6AsCl	$= KdCl$
Dreifach-Chlorkakodyl .	$C_4H_6AsCl_3$	$= KdCl_3$
Bromkakodyl	C_4H_6AsBr	$= KdBr$
Jodkakodyl	C_4H_6AsJ	$= KdJ$
Fluorkakodyl.	C_4H_6AsFl	$= KdFl$
Cyankakodyl	C_4H_6AsCy	$= KdCy$
Einfach-Schwefelkakodyl	C_4H_6AsS	$= KdS$
Zweifach-Schwefelkakodyl	$C_4H_6AsS_2$	$= KdS_2$
Dreifach-Schwefelkakodyl	$C_4H_6AsS_3$	$= KdS_3$
Kakodyloxychlorür	$C_4H_6AsO^1/_4Cl^3/_4$	$= KdO.3\,KdCl$
Kakodylsaures Zweifach-Chlorkakodyl . .	$C_{20}H_{30}As_5Cl_6O_6$	$= 3\,KdCl_2.2\,KdO_3$
Kakodylsaures Dreifach-Chlorkakodyl . .	$C_{12}H_{18}As_3Cl_3O_6$	$= KdCl_3.2\,KdO_3.$

Ausserdem kennt man den letzten drei Verbindungen entsprechende Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.

Kakodyloxyd: C_4H_6AsO, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_6As\\C_4H_6As\end{matrix}\right\}O_2$.

345. Das Kakodyloxyd (früher Alkarsin genannt) wird durch trockne Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure dargestellt:

$$2\,(KO.C_4H_3O_3) + AsO_3 = C_4H_6AsO + 2\,(KO.CO_2) + 2\,CO_2.$$

Die bei der Destillation übergehende Flüssigkeit, welche man ihrer giftigen Eigenschaften und ihrer leichten Entzündbarkeit halber in wohl abgekühlten und gut schliessenden Destillirapparaten unter Wasser auffängt, wird in mit Kohlensäuregas gefüllten Apparaten, zuletzt über Aetzbaryt destillirt und so vollkom-

men rein und wasserfrei erhalten. Es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, welche eingeathmet Uebelkeit und Erbrechen bewirkt. Ihr specif. Gewicht ist 1,462, bei — 25° C. erstarrt sie zu seideglänzenden Krystallschuppen, und bei 150° C. kocht sie. In Wasser ist sie unlöslich, von Alkohol und Aether aber wird sie aufgelöst. An die Luft gebracht, entzündet sie sich sogleich und verbrennt. Bei langsamem Zutritt von Sauerstoff, z. B. unter einer Wasserschicht, wird sie in kakodylsaures Kakodyloxyd verwandelt.

Mit den Säuren vereinigt sich das Kakodyloxyd zu eigenthümlichen Salzen, welche meistens schwer krystallisiren; am leichtesten noch das schwefelsaure Kakodyloxyd, das nach dem Auflösen von Kakodyloxyd in warmer verdünnter Schwefelsäure bei dem Erkalten in feinen Krystallnadeln anschiesst.

346. Kakodylchlorür (Einfach-Chlorkakodyl). Mit den Wasserstoffsäuren vereinigt sich das Kakodyloxyd unter Austreten von Wasser zu salzartigen Haloïdverbindungen. Leitet man zu reinem Kakodyloxyd trocknes Chlorwasserstoffgas, so wird dieses lebhaft absorbirt und man erhält zwei Flüssigkeiten, wovon die obere Einfach-Chlorkakodyl, KdCl, die untere und schwerere eine Auflösung von Chlorkakodyl in Wasser ist. Rein erhält man es durch Destillation von Kakodyloxyd-Chlorquecksilber mit Salzsäure. Das Chlorkakodyl ist eine wasserhelle Flüssigkeit von betäubendem Geruch, die wenig über 100 C. siedet. In gleicher Weise werden die Verbindungen des Kakodyls mit Brom und Jod dargestellt. Durch Behandlung mit Wasser erhält man aus dem Chlorkakodyl basisches Chlorkakodyl, KdO . 3 KdCl, indem 1 Aeq. Chlor durch Sauerstoff vertreten wird. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft weisse Dämpfe ausstösst, und bei 109° C. siedet. Das Chlorkakodyl vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalz, welches als unlösliches rothes Pulver, KdCl . $PtCl_2$, sich niederschlägt.

Kakodylsäure: $HO.C_4H_6AsO_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_6AsO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

347. Die Kakodylsäure (auch Alkargen genannt) wird am besten durch Oxydation des Kakodyloxyds mittelst Quecksilberoxyd erhalten, das man in eine Mischung von Kakodyloxyd und Wasser so lange einträgt, bis jeder Geruch verschwunden ist. Die Flüssigkeit enthält hierauf Kakodylsäure und kakodylsaures Quecksilberoxyd, welches letztere durch Zusatz einer hinreichen-

den Menge von Kakodyloxyd ausgefällt wird. Das Quecksilber scheidet sich hierbei metallisch aus, während das Kakodyloxyd den Sauerstoff aufnimmt und in Kakodylsäure übergeht, die durch Abdampfen der Lösung krystallisirt erhalten wird. Die Kakodylsäure bildet grosse wasserhelle Krystalle, die geruchlos sind, aber sauer reagiren und schmecken. Sie schmilzt bei 200° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Wasser ist sie leicht löslich, schwierig in Alkohol, nicht in Aether. Durch manche Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür, phosphorige Säure und Zink, wird die Kakodylsäure zu Oxyd reducirt. Oxydationsmittel dagegen, selbst concentrirte Salpetersäure, verändern sie nicht. Die Kakodylsäure vereinigt sich mit den Basen zu in Wasser löslichen Salzen, die zum Theil krystallisiren. Kakodylsaures Kali krystallisirt in concentrisch strahligen, feinen Krystallen, die an der Luft zerfliessen. Das kakodylsaure Silberoxyd, $AgO.KdO_3$, krystallisirt in sehr zarten und langen farblosen Nadeln, die am Lichte sich schwärzen. Das kakodylsaure Kakodyloxyd, $KdO.KdO_3$ (auch Hydrarsin genannt), wird durch langsame Oxydation des Kakodyloxyds an der Luft als eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, die in Wasser sich leicht löst. Beim Verdünnen mit viel Wasser, oder bei der Destillation der concentrirten Lösung, wird dasselbe in Kakodylsäure und Kakodyloxyd zersetzt, welches letztere zwar dieselbe Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften als das früher beschriebene Kakodyloxyd besitzt und daher Parakakodyloxyd genannt wird. Das Parakakodyloxyd entzündet sich nicht an der Luft und wird durch Sauerstoff schwieriger in Kakodylsäure verwandelt. Die Kakodylsäure vereinigt sich ausserdem mit Quecksilberchlorid zu einem krystallinischen Körper von der Formel $2HgCl.KdO_3$, sowie mit Dreifach-Chlor-, Brom- und Fluorkakodyl.

348. Dreifach-Chlorkakodyl. Die Kakodylsäure wird durch trocknes Chlorwasserstoffgas in Dreifach-Chlorkakodyl verwandelt, welches mit einem Theil unzersetzter Kakodylsäure vereinigt, in grossen Krystallblättern sich abscheidet. Die Mutterlauge enthält Dreifach-Chlorkakodyl als eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Bei dem Erhitzen zersetzt sie sich und entwickelt dabei Methylchlorür.

Das kakodylsaure Dreifach-Chlorkakodyl, $KdCl_3 . 2KdO_3 + 6HO$, wird leichter durch Auflösen von Kakodylsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen der

Lösung im leeren Raume dargestellt, wobei es in leicht zerfliesslichen sauren Krystallen anschiesst.

Schwefelkakodyl.

349. Man kennt drei Verbindungen des Kakodyls mit Schwefel: Das Einfach-Schwefelkakodyl, KdS, wird durch Destillation von Einfach-Chlorkakodyl mit Schwefelbarium als eine wasserhelle, schwere Flüssigkeit erhalten, die in Wasser sich nicht löst, mit Alkohol und Aether aber sich vermischen lässt. Sie besitzt einen widrigen Geruch und entzündet sich leicht. Bringt man zu Einfach-Schwefelkakodyl 1 Aeq. Schwefel, so löst sich derselbe zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten weisse Krystallschuppen von Zweifach-Schwefelkakodyl, KdS_2, abscheidet. Dasselbe krystallisirt in wasserhellen, rhombischen Tafeln, die in Alkohol leicht, in Aether schwer und in Wasser gar nicht löslich sind. Es schmilzt bei 50° C. und wird beim stärkeren Erhitzen zersetzt.

Das Zweifach-Schwefelkakodyl lässt sich als eine Doppelverbindung von Einfach-Schwefelkakodyl mit Dreifach-Schwefelkakodyl betrachten, $2\,(KdS_2) = KdS_3 + KdS$, was mit seinem Verhalten gegen Metalllösungen übereinstimmt. Vermischt man es z. B. mit salpetersaurem Kupferoxyd, so schlägt sich Dreifach-Schwefelkakodyl-Schwefelkupfer als eigelbes Pulver nieder, während die Flüssigkeit Kakodylsäure und salpetersaures Kakodyloxyd gelöst behält:

$$4\,(KdS_2) + 4\,(CuO\,.\,NO_5) = 2\,(Cu_2S\,.\,KdS_3) + KdO\,.\,NO_5 + KdO_3 + 3\,NO_5.$$

Setzt man zu Zweifach-Schwefelkakodyl in alkoholischer Lösung essigsaures Bleioxyd, so scheidet sich unlösliches Dreifach-Schwefelkakodylblei ab und die Lösung enthält essigsaures Kakodyloxyd:

$$KdS\,.\,KdS_3 + PbO\,.\,C_4H_3O_3 = PbS\,.\,KdS_3 + KdO\,.\,C_4H_3O_3.$$

Das Dreifach-Schwefelkakodyl ist in freier Form kaum bekannt, doch nimmt man an, dass die Krystalle, die sich beim Erkalten einer Auflösung von 2 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Einfach-Schwefelkakodyl abscheiden, hauptsächlich aus Dreifach-Schwefelkakodyl bestehen, das sich aber leicht zersetzt.

Arsentetramethyl-(Arsenmethylium-) Verbindungen.

350. Bei der Destillation von Methyljodür mit Arsennatrium bildet sich neben geringen Mengen von Kakodyl hauptsächlich Arsentetramethyljodür, $4\,(C_2H_3)\,As\,.\,J$; dasselbe entsteht auch aus Kakodyl und Methyljodür. Es bildet farblose Krystalle, deren wässerige Lösung mit Silberoxyd sich in Arsentetramethyloxydhydrat, $4\,(C_2H_3)\,As\,O + H\,O$ und Jodsilber umsetzt. Dieses Oxyd wird beim Abdampfen in zerfliesslichen Tafeln erhalten. Es ist wie die entsprechende Aethylverbindung eine starke Base.

Bei der Behandlung von Kakodyl mit Jodäthyl entsteht Arsenmethyläthyliumjodür, $2\,(C_2H_3)\;2\,(C_4H_5)\,As\,.\,J$, neben Kakodyljodür, nach der Gleichung:

$$2\,(C_4H_5\,J) + 2\,[2\,(C_2H_3)\,As] = 2\,(C_2H_3)\,2\,(C_4H_5)\,As\,J + 2\,(C_2H_3)\,As\,J,$$

welches erstere sich nach einiger Zeit in schönen Krystallen abscheidet. Durch Zersetzung mit Silbersalzen erhält man daraus, unter Abscheidung von Jodsilber, die entsprechenden Salze des Arsenmethyläthyliums.

Antimon-Methyl-, -Aethyl- und -Amylverbindungen.

351. Das Antimon geht mit den Alkoholradicalen in ähnlicher Weise wie das Arsen Verbindungen ein; nämlich:

Antimontrimethyl (Stibmethyl) . . . $C_6\,H_9\,Sb$, oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}Sb$

Antimontetramethyl (Stibmethylium) . $C_8\,H_{12}Sb$, od. $4\,(C_2H_3)\,Sb$

Antimontriäthyl (Stibäthyl) . . . . $C_{12}H_{15}Sb$, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Sb$

Antimonteträthyl (Stibäthylium) . . $C_{16}H_{20}Sb$, od. $4\,(C_4H_5)\,Sb$

Antimontriamyl (Stibamyl) . . . . $C_{30}H_{33}Sb$, od. $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}Sb$

Antimonbiamyl (Stibbiamyl) . . . $C_{20}H_{22}Sb$, od. $2\,(C_{10}H_{11})\,Sb$.

Nur das Stibmethyl, Stibäthyl, Stibamyl und Stibbiamyl sind im freien Zustande bekannt, während von den beiden anderen Radicalen viele Verbindungen dargestellt wurden.

Stibmethyl und Stibäthyl vereinigen sich direct mit 2 Aeq. Sauerstoff zu Basen, welche mit 2 Aeq. Säure neutrale Salze bilden; mit 2 Aeq. Chlor, Jod, Brom oder Schwefel geben sie neutrale Verbindungen. Es scheint, dass sie gleichfalls mit 1 Aeq. Sauerstoff, Jod, Chlor u. s. w. sich zu verbinden vermögen.

In den Verbindungen des Stibmethyliums und Stibäthyliums ist 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod oder Schwefel enthalten. Die Oxyde sind starke Basen, welche 1 Aeq. Säure sättigen.

Wir beschreiben folgende Verbindungen ausführlicher:

Antimontrimethyl (Stibmethyl): $C_6H_9Sb = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}Sb.$

352. Man erhält es durch Erhitzen von Jodmethyl mit Antimonkalium, wobei es als farblose, schwere Flüssigkeit übergeht, die in Wasser unlöslich, in Weingeist schwer löslich, in Aether aber leicht löslich ist. Es entwickelt an der Luft weisse Dämpfe, entzündet sich und verbrennt mit weisser Flamme. Es vereinigt sich mit 2 Aeq. Sauerstoff zu einer Basis, welche 2 Aeq. Säure sättigt. Wir werden bei dem Stibäthyl, einer ganz entsprechenden Verbindung, diese Verhältnisse näher betrachten.

Antimontetramethyl-(Stibmethylium-) Verbindungen.

$C_8H_{12}Sb = 4(C_2H_3)Sb.$

353. Das Antimontrimethyl vereinigt sich mit Jodmethyl zu einer krystallinischen Masse, dem Antimontetramethyljodür (Jodstibmethylium), $4(C_2H_3)Sb.J$, welches in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, in Wasser und in Weingeist leicht, in Aether schwer löslich ist. Kocht man die wässerige Lösung desselben mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab, und die Lösung liefert beim Eindampfen im leeren Raum Antimontetramethyloxydhydrat, $4(C_2H_3)SbO.HO$, oder $Sb.4(C_2H_3)\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2$, in Form einer weissen krystallinischen Masse. Das Stibmethyliumoxyd ist eine starke Base, die in Wasser und in Weingeist, leicht löslich ist und bei langsamem Erhitzen ohne Zersetzung sich verflüchtigt. Es wirkt sehr ätzend, fast wie Kali, dem es in seinem Verhalten gegen Metallsalze sehr ähnlich ist. Es vereinigt sich mit Schwefelsäure zu neutralem und zu saurem schwefelsaurem Antimontetramethyloxyd, $4(C_2H_3)SbO.HO.2SO_3$, oder $H.Sb\,4(C_2H_3)\left.\begin{matrix}S_2O_4\\\end{matrix}\right\}O_4$, das in harten quadratischen Tafeln krystallisirt.

Das salpetersaure Antimontetramethyloxyd, $4(C_2H_3)SbO.NO_5$, wird am leichtesten durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit salpetersaurem Silberoxyd und Eindampfen in farblosen Krystallen erhalten, die in Wasser sehr leicht, schwer in Alkohol und Aether löslich sind. Das Stibmethyliumoxyd vereinigt sich unmittelbar mit Kohlensäure zu neutralem Salz, $4(C_2H_3)SbO.CO_2$, und zweifach-saurem Salz, $4(C_2H_3)SbO.HO.2CO_2$, welches letztere in feinen Nadeln krystallisirt.

Man kennt ferner noch Chlor-, Brom- und Cyanstibmethylium, die man am leichtesten aus Jodstibmethylium durch Zersetzung mit Chlor-, Brom- oder Cyanquecksilber erhält. Das Chlorstibmethylium, $4(C_2H_3)Sb.Cl$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in sechsseitigen Tafeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Mit Chlorplatin versetzt, scheidet sich aus dieser Lösung ein gelber krystallinischer Niederschlag, $4(C_2H_3)SbCl + PtCl_2$, ab, der in Wasser nur schwierig sich löst.

Die Verbindung des Stibmethyliums mit Schwefel lässt sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Stibmethyliumoxyd darstellen. Sättigt man die eine Hälfte der Lösung vollständig mit Schwefelwasserstoff, setzt dann die andere zu und dampft ein, so bleibt Einfach-Schwefelstibmethylium, $4(C_2H_3)SbS$, als ein grünes Pulver zurück. Die wässerige Lösung desselben löst noch mehr Schwefel auf, wodurch höhere Schwefelungsstufen entstehen.

Das Stibmethylium, welches diesen Verbindungen zu Grunde liegt, ist für sich noch nicht dargestellt worden, aber die soeben betrachteten Verhältnisse zeigen, dass es ein zusammengesetztes Radical ist, welches dem Kalium ähnlich sich verhält. Zunächst lässt es sich wohl in seinen Verbindungen mit den Ammoniumverbindungen vergleichen. Eine Beziehung beider in den Formeln ist nicht zu verkennen. Wir haben gesehen, wie das Radical Methyl den Wasserstoff in seinen Verbindungen zu ersetzen vermag, ferner sind zwischen den Verbindungen von Stickstoff und Antimon manche Aehnlichkeiten zu bemerken; bezeichnet man nun 1 Aeq. Methyl (C_2H_3) durch Me, so ist das:

Stibmethylium . . . . . Me_4Sb,

und das Ammonium. . . . . H_4N

zeigt eine entsprechende Zusammensetzung.

Antimontriäthyl (Stibäthyl): $C_{12}H_{15}Sb = 3(C_4H_5)Sb$.

354. Das Stibäthyl entspricht dem Stibmethyl und wird wie dieses dargestellt. Man mischt Antimonkalium*) mit Quarzsand und befeuchtet die Masse mit Jodäthyl, worauf eine Erhitzung stattfindet, so dass der Ueberschuss des Jodäthyls sich verflüchtigt. Erhitzt man den Rückstand in mit Kohlensäure gefüllten Destillirapparaten, so verflüchtigt sich das Stibäthyl, das man durch Rectification rein erhält. Das Jod vereinigt sich hierbei mit dem Kalium, während das Antimon mit dem Aethyl in Verbindung tritt. Das Antimontriäthyl ist eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gewicht, die bei 158° C. siedet. Es riecht unangenehm nach Zwiebeln, ein Tropfen desselben raucht an der Luft und verbrennt bald mit leuchtender Flamme. Es löst sich leicht in Weingeist und in Aether auf, ist aber in Wasser unlöslich.

Lässt man die alkoholische Lösung des Stibäthyls in einem lose bedeckten Gefässe stehen, so oxydirt es sich und verwandelt sich in Stibäthylbioxyd, $3(C_4H_5)Sb \cdot O_2$; dasselbe ist eine zähe, wasserhelle, unkrystallinische Masse, die in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, weniger in Aether, und die an der Luft sich nicht mehr verändert. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

Das Stibäthylbioxyd vereinigt sich mit den Säuren zu neutralen Salzen, welche sämmtlich 2 Aeq. Säure enthalten. Das salpetersaure Stibäthylbioxyd, $3(C_4H_5)SbO_2 \cdot 2NO_5$, krystallisirt in grossen Prismen, die bei 62° C. ohne Zersetzung schmelzen, bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Das schwefelsaure Stibäthylbioxyd, $3(C_4H_5)SbO_2 \cdot 2SO_3$, krystallisirt in kleinen weissen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Stibäthyl vereinigt sich ferner mit 2 Aeq. Chlor, Brom oder Jod zu eigenthümlichen, den Haloïdsalzen ähnlichen Verbindungen. Diese Verbindungen lassen sich unmittelbar aus Stibäthyl und Chlor, Brom oder Jod darstellen.

Das Stibäthylbichlorür, $3(C_4H_5)Sb \cdot Cl_2$, lässt sich auch aus Stibäthyl und rauchender Chlorwasserstoffsäure darstellen, wobei Wasserstoffgas entweicht, am leichtesten durch Vermischen von salpetersaurem Stibäthyloxyd mit concentrirter Chlorwasser-

*) Man erhält das Antimonkalium durch Glühen von Brechweinstein in bedecktem Tiegel.

stoffsäure, wobei es sich als eine farblose Flüssigkeit von 1,540 specif. Gewicht abscheidet. Es riecht wie Terpentin, schmeckt bitter und ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das Stibäthylbijodür, $3(C_4H_5)Sb \cdot J_2$, krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 70° C. schmelzen. Das Stibäthylbibromür, $3(C_4H_5)Sb \cdot Br_2$, ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, die bei — 10° C. erstarrt.

Stibäthylbisulfür, $3(C_4H_5)Sb \cdot S_2$, wird leicht durch Kochen einer ätherischen Lösung von Stibäthyl mit Schwefel gebildet, und scheidet sich bei dem Erkalten in voluminösen, silberglänzenden Krystallen aus, welche unangenehm riechen und etwas über 100° C. schmelzen. Verdünnte Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff, während sich ein Stibäthyloxydsalz bildet.

355. Theilt man eine ätherische Lösung von Antimontriäthyl in zwei gleiche Theile, versetzt den einen Theil so lange mit Jod als die Farbe des letzteren noch verschwindet, und fügt hierauf den anderen Theil hinzu, so erhält man beim Verdampfen in einer Atmosphäre von Kohlensäure farblose octaëdrische Krystalle von Antimontriäthyljodür, $3(C_4H_5)SbJ$ [oder vielleicht $3(C_4H_5)Sb \cdot HJ$]. Verwandelt man diese Jodverbindung durch Silberoxyd in das entsprechende Oxyd, so erhält man es in Gestalt eines wasserhellen Syrups von stark alkalischer Reaction, welches die meisten Metalloxyde aus ihren Salzen abscheidet. Das salpetersaure Salz dieser Base bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle von der Formel $3(C_4H_5)SbO \cdot NO_5$ [oder $3(C_4H_5)HSbO \cdot NO_5$].

Wenn die Formel $3(C_4H_5)Sb \cdot HJ$ für das Jodür die richtige ist, so entsprechen diese Verbindungen denen des Ammoniums, insofern darin 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Aethyl, und 1 Aeq. Stickstoff durch 1 Aeq. Antimon ersetzt sind. Man könnte sie hiernach Antimontriäthylium-Verbindungen nennen.

Antimonteträthyl (Stibäthylium).

356. Bringt man das Stibäthyl mit Jodäthyl zusammen, so vereinigt es sich damit langsam zu einer krystallinischen Verbindung, dem Jodstibäthylium, $4(C_4H_5)SbJ$ [nach der Gleichung: $3(C_4H_5)Sb + C_4H_5J = 4(C_4H_5)SbJ$], welches in seinen Verhältnissen mit dem Jodstibmethylium übereinstimmt.

Durch Silberoxyd erhält man daraus Stibäthyliumoxyd (Antimonteträthyloxyd), $4(C_4H_5)SbO$, eine syrupartige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, welche mit 1 Aeq. Säure neutrale, meist krystallisirbare Salze bildet.

Antimontriamyl $3(C_{10}H_{11})Sb$.

357. Das Antimontriamyl (Stibamyl) entsteht bei der Einwirkung von Amyljodür auf Antimonkalium, und wird durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten der Lösung als durchsichtige, gelbliche Flüssigkeit von 1,133 specif. Gewicht erhalten, die an der Luft stark raucht, ohne sich zu entzünden. Es vereinigt sich direct mit 2 Aeq. Jod (Chlor oder Brom) zu in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Verbindungen.

Durch Destillation von Antimontriamyl wird eine Flüssigkeit erhalten, welche beim Erwärmen auf 80° C. ein antimonhaltiges, brennbares Gas entwickelt, und Antimonbiamyl, $2(C_{10}H_{11})Sb$, zurücklässt. Es ist eine an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit, welche allmälig daraus Sauerstoff und Kohlensäure anzieht, ohne zu krystallisiren.

Zinnäthyl- (Stannäthyl-) Verbindungen.

358. Das Zinn vereinigt sich in verschiedenen Verhältnissen mit dem Aethyl zu eigenthümlichen gepaarten Radicalen, welche sich dem Stibmethyl und Stibäthyl anschliessen. Erhitzt man in einer zugeschmolzenen Glasröhre Jodäthyl mit Zinnspänen auf 150 bis 160° C., so bilden sich strohgelbe Krystallnadeln von Jodstannäthyl, C_4H_5SnJ. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man Zinn und Jodäthyl dem Sonnenlicht aussetzt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Weingeist und Aether. Es schmilzt schon bei 42° C., siedet bei 240° C. und sublimirt in leichten Nadeln. Beim Zusammenbringen mit Kalium oder Zink bildet sich sogleich Jodkalium und das Stannäthyl wird frei und kann durch Aether aufgelöst werden. Das Stannäthyl, C_4H_5Sn, ist eine dicke ölige Flüssigkeit von 1,558 specif. Gewicht. Es vereinigt sich unmittelbar mit den Metalloïden.

Das Stannäthyloxyd, C_4H_5SnO, wird entweder durch Oxydation des Stannäthyls an der Luft, oder auch durch Fällen der Lösungen des Oxyds in Säuren, mittelst Ammoniak, als ein weisses geschmack- und geruchloses Pulver erhalten. Bei dem Erhitzen zersetzt es sich und verbrennt bei Zutritt der Luft.

Das Stannäthyloxyd verbindet sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, die in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwer löslich sind. Man kann diese Salze entweder durch Auflösen von Stannäthyloxyd in den betreffenden Säuren,

oder auch unmittelbar aus Jodstannäthyl durch Behandlung mit Silbersalzen darstellen.

Das salpetersaure Stannäthyloxyd, $C_4H_5SnO.NO_5$, wird am leichtesten durch Zersetzung von Jodstannäthyl mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, und bildet leicht grosse Krystalle.

Man kennt ausserdem noch das Bromstannäthyl, C_4H_5SnBr, das wie das Jodstannäthyl sich verhält, und das Chlorstannäthyl, C_4H_5SnCl, welches am leichtesten durch Auflösen von Stannäthyloxyd in verdünnter Salzsäure dargestellt wird und beim Verdunsten in silberweissen Nadeln krystallisirt, die bei 30° C. schmelzen und sehr leicht sublimiren.

Erhitzt man Zinnnatrium (durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Natrium mit 6 Thln. Zinn dargestellt) mit Quarzsand gemengt, in einem Kölbchen mit Jodäthyl, so findet eine lebhafte Erhitzung statt, wobei der Ueberschuss des Jodäthyls abdestillirt. Behandelt man den Rückstand mit Aether, so lösen sich in demselben verschiedene Verbindungen von Zinn mit Aethyl auf, die bei dem Verdunsten der Lösung als eine dicke Flüssigkeit hinterbleiben. Diese raucht an der Luft, entzündet sich aber nicht von selbst. Beim Stehen an der Luft oxydirt sich die Masse, und man erhält verschiedene Oxyde, die zum Theil wie das Stannäthyloxyd in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich sind, theils sich darin lösen und dann eine stark alkalische Reaction besitzen. Alle diese Oxyde, unter welchen das Stannäthyloxyd einen Hauptttheil ausmacht, vereinigen sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Sie lassen sich nur schwierig von einander trennen.

In Wasser lösliche Oxyde sind: $3(C_4H_5)Sn_2O$,
$5(C_4H_5)Sn_4O$.

In Wasser unlösliche Oxyde sind: C_4H_5SnO,
$2(C_4H_5)Sn_2O$,
$4(C_4H_5)Sn_2O$.

Alle diese Oxyde vereinigen sich mit 1 Aeq. Säure zu neutralen Salzen.

Wismuthäthyl-Verbindungen.

359. Das Wismuth bildet mit Aethyl zwei verschiedene gepaarte Radicale, nämlich:

Wismuthtriäthyl, $C_{12}H_{15}Bi$, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Bi$,

und Wismuthäthyl, C_4H_5Bi.

Nur das erste Radical kennt man für sich; das Wismuthäthyl ist nur in Verbindungen bekannt.

Wismuthtriäthyl: $3(C_4H_5)Bi$.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthnatrium beim Erwärmen; man zieht die Verbindung mit Aether aus und destillirt nach Zusatz von Wasser den Aether ab; beim stärkeren Erhitzen destillirt das Wismuthtriäthyl mit den Wasserdämpfen über.

Es ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet; beim Erhitzen auf 150° C. zersetzt es sich unter Explosion. In Wasser ist es unlöslich, Aether, leichter noch Alkohol, lösen es auf. Es vereinigt sich direct mit Jod und anderen Metalloïden zu leicht zersetzbaren Verbindungen.

Versetzt man die alkoholische Lösung desselben nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich Quecksilberäthylchlorür ($C_4H_5Hg_2.Cl$) aus, während Wismuthäthylchlorür gelöst bleibt:

$$3(C_4H_5)Bi + 4HgCl = 2(C_4H_5Hg_2Cl) + C_4H_5BiCl_2.$$

Beim Abdampfen hinterbleibt das Wismuthäthylchlorür, $C_4H_5BiCl_2$, in kleinen farblosen Krystallen. Durch Jodkalium erhält man daraus goldgelbe Blättchen von Wismuthäthyljodür, $C_4H_5BiJ_2$. Zersetzt man dieses mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man salpetersaures Wismuthäthyloxyd, $C_4H_5BiO_2.2NO_5$, als strahlig krystallinische Masse.

Telluräthyl: C_4H_5Te.

360. Das Telluräthyl, welches leicht durch Destillation von Tellurkalium mit ätherschwefelsaurem Kali als eine schwere gelbrothe Flüssigkeit erhalten wird, verhält sich gleichfalls wie ein zusammengesetztes Radical. Es löst sich in Salpetersäure, worauf bei dem Verdampfen salpetersaures Telluräthyloxyd hinterbleibt. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich das Chlortelluräthyl, C_4H_5TeCl, als ein farbloses Oel ab, welches in hoher Temperatur unzersetzt destillirt. Behandelt man die Chlorverbindung

mit Silberoxyd, so bildet sich Chlorsilber und das Telluräthyloxyd, C_4H_5TeO, bleibt in dem Wasser gelöst und wird durch Verdunsten in Krystallen erhalten. Diese Basis reagirt schwach alkalisch und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Löst man das Chlortelluräthyl in Ammoniak auf, so krystallisirt bei dem Verdunsten ein Oxychlorid, $C_4H_5TeO + C_4H_5TeCl$, in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Prismen. Behandelt man das Oxychlorid in wässeriger Lösung mit schwefelsaurem Silberoxyd, so erhält man schwefelsaures Telluräthyloxyd, $C_4H_5TeO.HO + C_4H_5TeO.SO_3$, in kleinen farblosen Prismen. Man kennt noch das Jodtelluräthyl, C_4H_5TeJ, eine gelbe krystallinische Masse, und das Bromtelluräthyl, C_4H_5TeBr, ein gelbes, schweres Oel, die beide wie das Chlortelluräthyl dargestellt werden.

Quecksilberhaltige gepaarte Radicale.

361. Das Quecksilber vereinigt sich mit den Alkoholradicalen zu gepaarten Radicalen, von welchen man bis jetzt folgende in Verbindungen dargestellt hat:

Quecksilbermethyl (Hydrargyromethyl)	$C_2H_3.Hg_2$
Quecksilberäthyl (Hydrargyräthyl) . .	$C_4H_5.Hg_2$
Quecksilberamyl (Hydrargyramyl) . .	$C_{10}H_{11}.Hg_2$
Quecksilberallyl (Hydrargyrallyl) . . .	$C_6H_5.Hg_2$.

Die Radicale sind nicht für sich bekannt, sondern nur in Verbindung mit 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod oder Schwefel.

Sie entstehen sämmtlich durch Behandlung der Jodüre der Alkoholradicale mit Quecksilber im Sonnenlicht (oder zerstreutem Licht), wobei sich die Jodverbindung in glänzenden Krystallblättern abscheidet.

Das Quecksilberäthylchlorür erhält man ferner bei dem Zusammenkommen von Sublimat mit überschüssigem Wismuthtriäthyl (359).

Die Verbindungen gleichen einander sehr in ihren Eigenschaften, weshalb wir nur einzelne näher beschreiben.

In Berührung mit metallischem Quecksilber verwandelt sich das Methyljodür im Sonnenlicht bald in glänzende, farblose Krystallblättchen von Quecksilbermethyljodür, $C_2H_3Hg_2.J$; in gleicher Weise verhält sich das Aethyljodür in zerstreutem Tageslicht, nur geschieht die Bildung der Krystalle sehr langsam. Beide gleichen einander sehr; sie sind unlöslich in Wasser,

schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, schmelzbar und sublimirbar. Mit salpetersaurem Silberoxyd in alkoholischer Lösung zusammengebracht, setzen sie sich in Jodsilber und das salpetersaure Salz der Quecksilberbase um. Das salpetersaure Quecksilberäthyloxyd, $C_4H_5Hg_2O.NO_5$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in wasserhellen Prismen. Durch Chlorwasserstoffsäure wird dasselbe in Quecksilberäthylchlorür (Chlorhydrargyräthyl), $C_4H_5Hg_2.Cl$, verwandelt, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und der Jodverbindung ähnlich sich verhält.

Zersetzt man das Quecksilberäthyljodür mit Silberoxyd und verdunstet im Vacuum, so hinterbleibt das Quecksilberäthyloxyd als stark alkalisch reagirende, ölartige Flüssigkeit.

Zinkmethyl, Zinkäthyl und Zinkamyl.

362. Bei der Zerlegung der Jodüre der Alkoholradicale durch Erhitzen mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren bildet sich neben den freien Radicalen stets eine gewisse Menge einer flüchtigen Zinkverbindung der Alkoholradicale. In reichlicherer Menge erhält man dieselben, wenn man die Jodüre der Alkoholradicale mit wasserfreiem Aether mischt und diese Mischung mit Zink in verschlossenen Gefässen auf 130 bis 150° C. erhitzt.

Oeffnet man nach dem Erkalten den Apparat, destillirt die freien Radicale und den Aether durch gelindes Erwärmen ab, und erwärmt zuletzt stärker in einem Strome trockner Kohlensäure, so destillirt die gebildete Zinkverbindung über und kann durch Abkühlen verdichtet werden.

Das Zinkmethyl, C_2H_3Zn, ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft sich sogleich entzündet; durch Wasser wird es rasch in Zinkoxydhydrat und Methylwasserstoff verwandelt:

$$C_2H_3Zn + 2HO = C_2H_3.H + ZnO.HO.$$

Das Zinkäthyl, C_4H_5Zn, ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Es siedet bei 118° C. und hat ein specif. Gewicht von 1,182; seine Dampfdichte beträgt 4,26. An der Luft entzündet es sich und verbrennt mit weisser, leuchtender Flamme; durch Wasser wird es sogleich in Aethylwasserstoff und Zinkoxydhydrat verwandelt.

Vermischt man das Zinkäthyl mit Aether und lässt allmälig Sauerstoff zutreten, so oxydirt es sich, wie es scheint, zu Aethyloxyd-Zinkoxyd, $C_4H_5O + ZnO$, welches sich als weisses unlösliches Pulver abscheidet, und durch Wasser sogleich in Alko-

hol und Zinkoxydhydrat zerlegt wird. Gleichzeitig scheint auch etwas essigsaures Zinkoxyd neben Aethyloxyd-Zinkoxyd sich zu bilden. Jod und Brom wirken heftig auf Zinkäthyl; bei grosser Verdünnung entstehen mit Jod Aethyljodür und Jodzink.

Das Zinkamyl, $C_{10}H_{11}Zn$, welches in ähnlicher Weise entsteht wie das Zinkäthyl, ist eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche durch Wasser sogleich in Zinkoxydhydrat und Amylwasserstoff zerlegt wird.

363. Wird Zinkäthyl in ätherischer Lösung mit Stickstoffoxyd (am besten unter stärkerem Druck) zusammengebracht, so scheiden sich farblose Krystalle, $C_8H_{10}N_2Zn_2O_4$, aus, eine Verbindung von dinitroäthylsaurem Zinkoxyd und Zinkäthyl, $C_8H_{10}N_2Zn_2O_4 = C_4H_5N_2O_4Zn + C_4H_5Zn$. An der Luft nehmen die Krystalle rasch Sauerstoff auf und entzünden sich. Durch Wasser werden sie sogleich zersetzt; unter Entwickelung von Aethylwasserstoff und Abscheidung von Zinkoxydhydrat löst sich dinitroäthylsaures Zinkoxyd auf, welches beim Eindampfen als strahlig krystallinische Masse erhalten wird. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf 100° C. ($\frac{1}{2}$ Aeq.) Krystallwasser und schmelzen dabei. In Wasser und Alkohol sind sie löslich.

Die Formel des Zinksalzes ist $C_4H_5ZnN_2O_4$, wonach es die Elemente von Zinkäthyl und Stickstoffoxyd enthält.

Die Dinitroäthylsäure ist in freiem Zustande sehr unbeständig; in verdünntem Zustande riecht sie stechend und schmeckt sauer; durch concentrirte Schwefelsäure aus den Salzen abgeschieden, zerfällt sie, selbst bei 0°, sogleich unter Entwickelung eines Gasgemenges von Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul, Stickstoff und ölbildendem Gas.

Die übrigen Salze der Säure sind alle löslich und zum Theil schwierig in Krystallen zu erhalten.

Die Constitution der Dinitroäthylsäure ist noch zweifelhaft, man kann ihre rationelle Formel:

$$HO.C_4H_5N_2O_3, \text{ oder } C_4H_5.N_2O_2\Big\}_{H}^{}O_2,$$

schreiben.

Letztere Ausdrucksweise hat einige Aehnlichkeit mit der Formel der Propionsäure: $C_4H_5.C_2O_2\Big\}_{H}^{}O_2$.

Zinkmethyl verhält sich gegen Stickstoffoxyd in derselben Weise.

III. Organische Basen.

364. Die organischen Basen verhalten sich gegen Säuren ähnlich wie das Ammoniak, und sowie letzteres bei Gegenwart von Wasser die Eigenschaften eines Metalloxyds annimmt, kann man auch die organischen Basen mit den Metalloxyden vergleichen. Sie vereinigen sich mit den Säuren zu wahren Salzen, in welchen doppelte Zersetzung mit anderen Salzen, Ausscheidung der schwächeren Säure durch stärkere Säuren und der schwächeren Basen durch stärkere Basen wie bei den unorganischen Salzen stattfindet. In dieser Beziehung stimmen sie mit den basischen Oxyden der Metallverbindungen der Alkoholradicale durchaus überein, während die Verbindungen der Alkohole mit Säuren, welche den Salzen nahestehen, doch wesentlich von ihnen verschieden sind.

Die organischen Basen enthalten sämmtlich Stickstoff. Sie kommen zum Theil in der Natur fertig gebildet vor, namentlich in den Pflanzen, seltener in den Thieren, sehr viele sind nur künstlich dargestellt worden.

Diejenigen Pflanzenbasen, welche die geröthete Lackmustinctur wieder blau färben, hat man früher organische Alkalien oder Alkaloïde genannt, ein Name, welcher später auf alle organische Basen ausgedehnt wurde. Die Alkaloïde sind zum Theil giftig und wirken in geringeren Dosen heilkräftig; einige derselben gehören zu den wirksamsten Heilmitteln.

Die organischen Basen entstehen auf sehr verschiedene Weise. Bei den künstlich dargestellten Basen kann man folgende allgemeine Bildungsweisen unterscheiden:

1. Durch directe Vereinigung von Ammoniak mit organischen Verbindungen. Bringt man Senföl, $C_8H_5NS_2$, mit wässe-

rigem Ammoniak zusammen, so krystallisirt nach kurzer Zeit eine organische Base, Thiosinnamin, $C_8H_8N_2S_2 = C_8H_5NS_2 + NH_3$.

2. Durch Substitution eines Wasserstoffäquivalentes im Ammoniak durch organische Radicale. Jodäthyl und Ammoniak vereinigen sich zu jodwasserstoffsaurem Aethylamin, $C_4H_5J + NH_3 = C_4H_7N.HJ$.

3. Manche stickstoffhaltige Verbindungen verwandeln sich beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit Kali, ohne Aenderung der Zusammensetzung, in organische Basen. Das durch Vereinigung von Furfurol mit Ammoniak erhaltene indifferente Furfuramid, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, geht beim Kochen mit Kali in das Alkaloïd Furfurin, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, über. Das Cyanamid, $C_2H_2N_2$, verwandelt sich beim Erhitzen in das polymere Melamin, $C_6H_6N_6$.

4. Viele stickstoffhaltige Verbindungen geben bei der Einwirkung verschiedener Agentien, namentlich auch in der Wärme, unter Zersetzung organische Basen. Dies findet statt, sowohl mit nicht basischen Verbindungen, als auch mit schon vorher basischen. Das Kreatin, $C_8H_9N_3O_4$, geht beim Kochen mit Säuren in die starke Basis Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2$, über:

$$C_8H_9N_3O_4 = C_8H_7N_3O_2 + 2HO.$$

Das Senföl verwandelt sich beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser in die organische Basis Sinapolin, $C_{14}H_{12}N_2O_2$:

$$2(C_8H_5NS_2) + 2HO + 6PbO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 4PbS + 2(PbO.CO_2).$$

Der Indigo, $C_{16}H_5NO_2$, liefert mit Kalihydrat destillirt Anilin, $C_{12}H_7N$:

$$C_{16}H_5NO_2 + 4(KO.HO) + 2HO = C_{12}H_7N + 4(KO.CO_2) + 4H.$$

In vielen Fällen kann man die Bildung organischer Basen aus nicht basischen stickstoffhaltigen Stoffen bis jetzt nicht so genau verfolgen wie in den angeführten Beispielen, aber die meisten stickstoffhaltigen Thier- und Pflanzenstoffe liefern bei der trocknen Destillation, oder der Fäulniss, neben Ammoniak auch organische Basen. In dem bei der Gewinnung des Leuchtgases aus Steinkohlen sich abscheidenden Theer sind viele organische Basen enthalten, wie Anilin, Picolin, Chinolin, Petinin, Lutidin u. s. w.

Die organischen Basen selbst geben bei der Einwirkung ver-

schiedener Agentien oft zur Entstehung anderer organischer Basen Veranlassung.

Das Narcotin, $C_{46}H_{25}NO_{14}$, zersetzt sich bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in die Basis Cotarnin, $C_{26}H_{13}NO_6$ und in Opiansäure, $C_{20}H_{10}O_{10}$:

$$C_{46}H_{25}NO_{14} + 4O = C_{26}H_{13}NO_6 + C_{20}H_{10}O_{10} + 2HO.$$

Das Thiosinnamin, $C_8H_8N_2S_2$, verwandelt sich beim Kochen mit Bleioxyd in Sinnamin, $C_8H_6N_2$:

$$C_8H_8N_2S_2 + 2PbO = C_8H_6N_2 + 2PbS + 2HO.$$

Bei der trocknen Destillation liefern viele nicht flüchtige organische Basen andere flüchtige Basen, besonders leicht bei Gegenwart von Alkalien. So liefert das Chinin hierbei Chinolin und Lepidin, das Morphin giebt Methylamin.

Viele organische Basen vereinigen sich mit Cyan zu neuen basischen Stoffen, oder man kann in ihnen 1, 2 oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure (NO_4), oder Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. ersetzen, ohne dass sie den Charakter von Basen verlieren. Eine jede Basis kann hierdurch als Mutterstoff für eine grosse Anzahl anderer Basen dienen.

Das Anilin, $C_{12}H_7N$, vereinigt sich mit Cyan zu der Basis Cyananilin, $C_{14}H_7N_2$:

$$C_{12}H_7N + C_2N = C_{14}H_7N_2.$$

Das Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6$, wird durch Behandlung mit Cyan in die Basis Bicyancodeïn, $C_{40}H_{21}N_3O_6$, übergeführt:

$$C_{36}H_{21}NO_6 + 2C_2N = C_{40}H_{21}N_3O_6.$$

Aus dem Anilin lassen sich durch Substitution viele andere organische Basen ableiten, von welchen wir nur einen kleinen Theil hier anführen, nämlich.

Jodanilin . . . . . $C_{12}H_6\left\{\begin{matrix}\\J\end{matrix}\right\}N$

Bromanilin . . . . . $C_{12}H_6\left\{\begin{matrix}\\Br\end{matrix}\right\}N$

Chloranilin . . . . . $C_{12}H_6\left\{\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right\}N$

Nitranilin . . . . . $C_{12}H_6\left\{\begin{matrix}\\X\end{matrix}\right\}N$

Aethylanilin . . . . . $C_{12}H_6\left\{\begin{matrix}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$

Bibromanilin . . . . . $C_{12}H_5\left\{\begin{matrix}\\Br_2\end{matrix}\right\}N.$

5. Eine eigenthümliche Entstehungsweise organischer Basen ist die Reduction von Nitroverbindungen. Werden dieselben mit Schwefelwasserstoff, oder besser noch mit metallischem Eisen und verdünnter Essigsäure, behandelt, so treten für jedes Aequivalent Untersalpetersäure 4 Aeq. Sauerstoff aus, die sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs vereinigen, und zwei Aeq. Wasserstoff treten dafür ein. Man kann hiernach annehmen, dass die Untersalpetersäure, NO_4, in Amid, NH_2, verwandelt wird.

Das Nitrobenzol, $C_{12}H_5NO_4$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Eisen und Essigsäure in Anilin:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6H = C_{12}H_7N + 4HO.$$

Das Nitranisol, $C_{14}H_7(NO_4)O_2$, wird durch Schwefelwasserstoff in Anisidin, $C_{14}H_7(H_2N)O_2$, übergeführt.

Enthalten die Nitroverbindungen mehrere Aequivalente Untersalpetersäure, so wird meistens nur 1 Aeq. davon durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die entstehende Basis ist daher untersalpetersäurehaltig.

Das Binitrobenzol, $C_{12}H_4(NO_4)_2$, wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Nitranilin, $C_{12}H_6(NO_4)N$, verwandelt:

$$C_{12}H_4(NO_4)_2 + 6HS = C_{12}H_6(NO_4)N + 4 \cdot O + 6S.$$

Nur in einzelnen Fällen wird auch das zweite Aequivalent Untersalpetersäure zersetzt.

Das Binitronaphtalin, $C_{20}H_6(NO_4)_2$, geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Naphtidin, $2(C_{10}H_5N)$, über:

$$C_{20}H_6(NO_4)_2 + 12HS = C_{20}H_{10}N_2 + 8HO + 12S.$$

Constitution der organischen Basen.

365. Die organischen Basen lassen sich in ihrer Zusammensetzungsweise mit dem Ammoniak vergleichen, zunächst die sauerstoff- und schwefelfreien. Betrachtet man das Ammoniak als eine Verbindung von 1 Aeq. Stickstoff mit drei einzelnen Aequivalenten Wasserstoff, und schreibt die Formel desselben: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\rangle N$, so lassen sich entsprechend die meisten sauerstofffreien organischen Basen betrachten als Verbindungen von 1 Aeq. Stickstoff mit 3 Aeq. verschiedener Radicale, z. B. Methyl, Aethyl, Amyl, Phenyl, Wasserstoff u. s. w. Bezeichnen wir solche zusammenge-

setzte Radicale mit A, B, C, so lassen sich drei verschiedene Gruppen solcher Basen annehmen, in welchen nämlich entweder 1, 2 oder 3 Aeq. der zusammengesetzten Radicale die Stelle des Wasserstoffs in dem Ammoniak eingenommen haben.

Erste Reihe.	Zweite Reihe.	Dritte Reihe.
Amidbasen.	Imidbasen.	Nitrilbasen.
$\left.\begin{matrix}H\\H\\A\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\A\\B\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}A\\B\\C\end{matrix}\right\}N$
$\left.\begin{matrix}H\\H\\B\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\A\\C\end{matrix}\right\}N$	
$\left.\begin{matrix}H\\H\\C\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\B\\C\end{matrix}\right\}N$	

Alle Glieder dieser drei Reihen, welche 1 Aeq. Stickstoff enthalten, stimmen in ihren Verhältnissen mit dem Ammoniak nahe überein. Sie sind ohne Zersetzung flüchtig, und vereinigen sich mit 1 Aeq. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, sowie mit 1 Aeq. Sauerstoffsäure und 1 Aeq. Wasser zu neutralen Salzen. Man muss hiernach annehmen, dass sie durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasserstoff in ein dem Ammonium, NH_4, ähnliches Radical sich verwandeln, welches die Fähigkeit besitzt, mit 1 Aeq. Sauerstoff ein basisches Oxyd zu bilden, und mit 1 Aeq. Chlor, Brom oder Jod zu Haloïdsalzen sich zu vereinigen; sobald man aber das basische Oxyd aus den Verbindungen mit Säuren darzustellen versucht, so zerfällt es, wie das Ammoniumoxyd, in Wasser und einen dem Ammoniak entsprechenden Körper, welchen wir Basis nennen, obwohl derselbe erst in Verbindung mit Wasser die Eigenschaften eines Metalloxydes erhält.

In derselben Weise verhalten sich auch viele sauerstoffhaltige Basen, besonders diejenigen, welche in der Natur sich finden. Sie vereinigen sich mit den Wasserstoffsäuren, und gehen Verbindungen mit Säurehydraten ein, ohne Wasser abzuscheiden.

Verschieden von allen diesen organischen Basen verhält sich eine Anzahl sauerstoffhaltiger Basen, welche dem Ammoniumoxydhydrat entsprechen, und welche sich mit wasserfreien Sauerstoffsäuren, sowie auch mit Wasserstoffsäuren, unter Abscheidung von Wasser vereinigen. Bezeichnet man das Ammoniumoxyd-

hydrat durch die Formel: $N\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O + HO = NH_4\left.\begin{matrix}\\\\\\H\end{matrix}\right\}O_2$, so lassen sich die entsprechenden Basen durch $N\left.\begin{matrix}A\\B\\C\\D\end{matrix}\right\}O + HO = NABCD\left.\begin{matrix}\\\\\\H\end{matrix}\right\}O_2$ darstellen.

Sie unterscheiden sich von dem Ammoniumoxyd dadurch, dass sie aus ihren Salzen unzersetzt abgeschieden werden können, während das Ammoniumoxyd hierbei stets in Ammoniak und Wasser zerfällt, $NH_4O = NH_3 + HO$. Diese organischen Basen, welche man Ammoniumbasen nennen kann, sind geruchlos, nicht flüchtig, stark alkalisch, fast wie Kalihydrat. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser auf, zerfliessen an der Luft und ziehen Kohlensäure an. Sie werden aus ihren Haloïdsalzen durch Kali oder Natron meist nicht abgeschieden; zerlegt man jedoch die Jod- oder Chlorverbindung durch Silberoxyd und Wasser, so scheidet sich Chlor- oder Jodsilber ab und die Ammoniumbase löst sich in Wasser auf. Man kann auch aus den schwefelsauren Salzen die Schwefelsäure durch Baryt ausfällen, wodurch die Basis frei wird. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in Nitrilbasen, während das vierte Radical in zersetzter Form abgeschieden wird.

Alle organischen Basen gehen, in Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, mit Zweifach-Chlorplatin eine dem Platinsalmiak, $PtCl_2 + NH_4Cl$, entsprechende Verbindung ein, welche häufig in Wasser schwer löslich oder unlöslich ist. Aehnlich dem Ammoniak vereinigen sich ihre chlorwasserstoffsauren Salze ferner mit Einfach-Chlorquecksilber, Chlorcadmium und Dreifach-Chlorgold.

Wir wollen die soeben betrachteten Verhältnisse an einigen Beispielen näher darlegen.

Als Amidbasen führen wir an:

Aethylamin . . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, Phenylamin (Anilin) $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Amylamin . . . . . $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, Methylamin . . . . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

Als Imidbasen:

Biäthylamin . . . . $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ N, Aethylphenylamin (Aethylanilin) $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ N

Biamylamin . . . . $\left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}$ N, Methylphenylamin (Methylanilin) $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_5 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\}$ N.

Als Nitrilbasen:

Triäthylamin . . . $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}$ N, Biäthylanilin . . . . $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\}$ N

Amylbiäthylamin $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\}$ N, Methyläthylamylamin $\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\}$ N.

Als Ammoniumoxydbasen:

Teträthylammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}$ NO . HO, oder $\left.\begin{matrix} N(C_4H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\}$ O_2

Methyläthylamylphenylammmoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\}$ NO . HO, od. $\left.\begin{matrix} N \,.\, C_2H_3 \,.\, C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \,.\, C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ O_2.

Die Verbindungen dieser Körper mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren geschehen in folgender Weise.

Aethylamin, C_4H_7N, und Chlorwasserstoff geben chlorwasserstoffsaures Aethylamin, $C_4H_7N \,.\, HCl$, oder Chloräthylammonium, $C_4H_8N \,.\, Cl$. Teträthylammoniumoxydhydrat, $C_{16}H_{20}NO + HO$, giebt mit Chlorwasserstoff Chlorteträthylammonium unter Austreten von Wasser:

$$C_{16}H_{20}NO \,.\, HO + HCl = C_{16}H_{20}NCl + 2\,HO.$$

Mit Schwefelsäurehydrat vereinigt sich das Aethylamin zu schwefelsaurem Aethylamin (oder richtiger, schwefelsaurem Aethylammoniumoxyd), $C_4H_7N \,.\, HO \,.\, SO_3$. Das Teträthylammoniumoxydhydrat scheidet aus dem Schwefelsäurehydrat Wasser ab und bildet schwefelsaures Teträthylammoniumoxyd:

$$C_{16}H_{21}NO_2 + HO \,.\, SO_3 = C_{16}H_{20}NO \,.\, SO_3 + 2\,HO.$$

Zu den sauerstoffhaltigen Basen, welche sich wie Ammoniak und nicht wie Ammoniumoxyd verhalten, gehört z. B. Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6$; es vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure zu $C_{34}H_{19}NO_6 \,.\, HCl$, welches als chlorwasserstoffsaures

Morphin oder, wenn man die Ammoniumtheorie consequent durchführen will, als Chlormorphium, $C_{34}H_{20}NO_6.Cl$, betrachtet werden kann.

Mit Schwefelsäurehydrat vereinigt sich das Morphin, ohne Abscheidung von Wasser, zu schwefelsaurem Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6.HO.SO_3$, oder, der Ammoniumtheorie zufolge, zu schwefelsaurem Morphiumoxyd, $C_{34}H_{20}NO_7.SO_3$. Wir werden der Kürze halber uns stets der ersteren Bezeichnung bedienen.

Wir theilen die stickstoffhaltigen organischen Basen in drei Gruppen und unterscheiden

1) sauerstoff- und schwefelfreie Basen,
2) sauerstoffhaltige Basen,
3) schwefelhaltige Basen.

Sauerstoff- und schwefelfreie Basen.

366. Die Radicale dieser Basen enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff, vielleicht zuweilen auch Stickstoff. Die Ammoniakbasen, welche hierher gehören, sind daher frei von Sauerstoff und Schwefel, die Ammoniumoxydbasen, welche daraus sich ableiten, enthalten dagegen im freien Zustande Sauerstoff, doch ausserhalb des Radicals; die Verbindungen der Ammoniumoxydbasen mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff sind dagegen gleichfalls frei von Sauerstoff.

Diese Basen enthalten in einem Aequivalent meistens 1 Aeq. Stickstoff, doch kennt man auch Basen mit 2, 3 oder selbst 6 Aeq. Stickstoff. Die Constitution der letzteren Basen ist noch ungenügend bekannt.

Die Mehrzahl der hierher gehörigen Basen ist künstlich dargestellt worden und nur wenige kommen in der Natur fertig gebildet vor.

Basen der Reihe: $C_{2n}H_{2n+3}N$.

367. Hierher gehören alle die Basen, welche neben Wasserstoff nur die Radicale Methyl, Aethyl, Butyl, Amyl u. s. w. enthalten, also die Radicale der den fetten Säuren entsprechenden Alkohole.

Sie zeigen eine allgemeine Entstehung, welche wir näher betrachten wollen, nämlich aus Ammoniak und den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale. Erhitzt man concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade, so entsteht zuerst jodwasserstoffsaures Aethylamin:

$$C_4H_5J + NH_3 = C_4H_7N.HJ.$$

Scheidet man hieraus das Aethylamin durch Kali und kocht es von Neuem mit Jodäthyl, so bildet sich jodwasserstoffsaures Biäthylamin:

$$C_4H_7N + C_4H_5J = C_8H_{11}N.HJ.$$

Das Biäthylamin, von Neuem mit Jodäthyl erhitzt, geht in jodwasserstoffsaures Triäthylamin über:

$$C_8H_{11}N + C_4H_5J = C_{12}H_{15}N.HJ.$$

Das Triäthylamin vereinigt sich endlich noch mit Jodäthyl zu Jodteträthylammonium:

$$C_{12}H_{15}N + C_4H_5J = C_{16}H_{20}NJ,$$

Diese Basen bilden sich auch beim Erhitzen von Salmiak oder Jodammonium mit den Alkoholen (in zugeschmolzenen Röhren) auf 400° C.

Sie kommen zum grossen Theil in dem Steinkohlentheeröl und in dem bei der trocknen Destillation thierischer Stoffe auftretenden Oel vor.

Wir haben diese organischen Basen in drei Abtheilungen gebracht, nämlich:

a) in Amidbasen, bestehend aus H.H.R.N (wenn R, R', R'' Alkoholradicale bezeichnen);
b) Imidbasen, bestehend aus H.R'.R.N;
c) Nitrilbasen, bestehend aus R''.R'.R.N.

Hieran schliessen sich d) die Ammoniumbasen der Alkoholradicale von der allgemeinen Formel: $C_{2n}H_{2n+4}NO + HO = C_{2n}H_{2n+4}\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

---

a. Amidbasen.

368. Ausser der vorhin angeführten allgemeinen Entstehungsweise dieser Basen aus Ammoniak und den Jodverbindungen der Alkoholradicale kennt man noch eine andere, nur den Amidba-

sen eigenthümliche, nämlich aus den Cyansäure-Aethern. Sowie das Cyansäurehydrat mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, so zerlegen sich die Cyansäure-Aether in Kohlensäure und Amidbasen:

$$H\,O\,.\,C_2NO + 2HO = 2CO_2 + NH_3,$$
$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2NO}_{\text{Cyansäure-Aether}} + 2HO = 2CO_2 + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}}$$

Einzelne dieser Amidbasen entstehen aber ausserdem noch in sehr vielen Fällen, z. B. bei der trocknen Destillation thierischer oder vegetabilischer Stoffe, beim Erhitzen von Alkaloïden mit Kalihydrat u. a. m., welche wir bei den einzelnen Fällen anführen werden. Man kennt folgende Glieder dieser Reihe:

Methylamin	$C_2\,H_5\,N$
Aethylamin	$C_4\,H_7\,N$
Propylamin	$C_6\,H_9\,N$
Butylamin	$C_8\,H_{11}N$
Amylamin	$C_{10}H_{13}N$
Caprylamin	$C_{16}H_{19}N$.

Methylamin: $C_2H_5N = C_2H_3\,.\,H_2N.$

369. Das Methylamin entsteht bei der Zersetzung des cyansauren Methyloxyds mit Kali, bei der Behandlung von Jodmethyl mit Ammoniak, sowie ausserdem bei der Zersetzung des Methylharnstoffs ($C_4H_6N_2O_2$) mit Kali:

$$C_4H_6N_2O_2 + 2\,(HO\,.\,KO) = 2\,(KO\,.\,CO_2) + NH_3 + C_2H_5N;$$

ferner beim Erhitzen verschiedener Alkaloïde mit Kali, z. B. Caffeïn, Morphin und Codeïn. Es findet sich in dem Steinkohlentheeröl und dem Thieröl.

Zur Darstellung des Methylamins in reinem Zustande bindet man dasselbe zuerst an Chlorwasserstoffsäure und mischt das trockne chlorwasserstoffsaure Methylamin in einer Retorte mit Aetzkalk. Das Methylamin entweicht als ein farbloses, durchsichtiges Gas, welches über Quecksilber aufgefangen werden muss. Einige Grade unter Null erkaltet, wird es flüssig; es riecht fast wie Ammoniak, doch erinnert der Geruch an faule Fische. Seine Dampfdichte ist 1,08, wonach das Aequivalent desselben im Dampfzustande 4 Volume einnimmt. Es reagirt alkalisch wie Ammoniak und bildet mit Salzsäure-Dämpfen starke weisse Nebel. Es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit gelblicher Flamme, wodurch es von dem Ammoniak sich unterscheidet. Von Wasser

wird es in grösserer Menge aufgenommen wie irgend ein anderes Gas: ein Volum Wasser absorbirt bei 12° C. 1150 Volume Methylamingas. Die wässerige Lösung fällt alle Metalloxydlösungen wie das Ammoniak. Zinksalze und Kupferoxydsalze geben einen in überschüssigem Methylamin löslichen Niederschlag; der in Kadmium-, Nickel- und Kobaltlösungen erzeugte Niederschlag löst sich in überschüssigem Methylamin nicht auf (Unterschied von Ammoniak).

Durch Jod (und ähnlich durch Chlor und Brom) wird aus der Lösung von Methylamin granatrothes Bijodmethylamin, $C_2H_3J_2N$, gefällt, während die Lösung jodwasserstoffsaures Methylamin enthält:

$$3\,(C_2H_5N) + 4\,J = C_2H_3J_2N + 2\,(C_2H_5N.HJ).$$

Beim Erhitzen mit Kalium zersetzt es sich vollständig in Cyankalium und Wasserstoff; 4 Volume Methylamin liefern hierbei 10 Volume Wasserstoffgas, $C_2H_5N + K = K.C_2N + H_5$. Das Methylamin bildet mit den Säuren neutrale leicht lösliche Salze. Das chlorwasserstoffsaure Methylamin, $C_2H_5N.HCl$, krystallisirt in grossen farblosen Blättern, die an feuchter Luft zerfliessen. Es schmilzt etwas über 100° C. und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt. Mit Platinchlorid giebt es ein in goldgelben Schuppen krystallisirendes Doppelsalz, $C_2H_5N.HCl + PtCl_2$, das in heissem Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol ist. Methylamin-Goldchlorid, $C_2H_5N.HCl + AuCl_3$, krystallisirt in schönen goldgelben Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Das schwefelsaure Methylamin, $C_2H_5N.HO.SO_3$, und das salpetersaure Methylamin, $C_2H_5N.HO.NO_5$, sind in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Letzteres Salz löst sich auch in Alkohol.

Das Methylamin bildet mit Platinchlorür ähnliche Basen wie das Ammoniak. Platinchlorür verwandelt sich beim Kochen mit Methylaminlösung in ein gelbes Pulver, $PtCl.C_2H_5N$. Kocht man dasselbe mit überschüssigem Methylamin, so löst es sich auf und beim Abdampfen krystallisirt chlorwasserstoffsaures Platinmethylamin:

$$C_4H_9PtN_2.HCl = C_2\left\{\begin{matrix}C_2\,H_5\,N\\ \left(\begin{matrix}H\\Pt\end{matrix}\right)N\end{matrix}\right\}HCl.$$

Aethylamin: $C_4H_7N = C_4H_5 . H_2N$.

370. Das Aethylamin entsteht nur aus Alkohol und Ammoniakverbindungen auf verschiedene Weise, die wir schon früher angeführt haben. Man stellt es, wie das Methylamin, durch Erwärmen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Kalk dar. Es ist eine leicht bewegliche, bei + 18° C. siedende Flüssigkeit, von durchdringend ammoniakalischem Geruch, die mit Wasser in jedem Verhältniss sich mischen lässt. Sein specif. Gewicht ist 0,696 bei 8° C., und seine Dampfdichte 1,577. Es verhält sich gegen Metalllösungen wie das Methylamin, doch löst es, im Ueberschuss angewendet, die aus Alaunlösung zuerst gefällte Thonerde wieder auf. Das Aethylamin treibt aus Ammoniaksalzen beim Erwärmen das Ammoniak vollständig aus.

Leitet man Chlorgas in eine verdünnte Aethylaminlösung, so scheidet sich Dichloräthylamin, $C_4H_5Cl_2N$, als eine schwere gelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch ab, die bei 91° C. siedet, während in der Lösung chlorwasserstoffsaures Aethylamin gelöst bleibt:

$$3\,(C_4H_7N) + 4\,Cl = C_4H_5Cl_2N + 2\,(C_4H_7N . HCl).$$

Aehnlich verhalten sich Brom und Jod.

Das chlorwasserstoffsaure Aethylamin, $C_4H_7N . HCl$, krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern, die bei 80° C. schmelzen und bei 320° C. sieden. In Alkohol, selbst in ätherhaltigem, ist es löslich, und hierdurch leicht von Salmiak zu trennen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet dasselbe ein in orangegelben Tafeln (Rhomboëdern) krystallisirendes Doppelsalz, $C_4H_7N . HCl + PtCl_2$, das in Wasser, weniger in Alkohol löslich ist. Aehnliche Doppelsalze bildet es mit Quecksilber- und Goldchlorid. Ersteres hat die Formel $C_4H_7N . HCl + HgCl$; letzteres, welches in goldgelben Prismen krystallisirt, ist $C_4H_7N . HCl + AuCl_3$.

Mit Kohlensäuregas bildet das Aethylamin eine schneeweisse Masse von wasserfreiem kohlensaurem Aethylamin, $C_4H_7N . CO_2$, die aus Chlorbariumlösung erst nach einiger Zeit kohlensauren Baryt fällt.

Das schwefelsaure Aethylamin krystallisirt nicht, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das salpetersaure Aethylamin ist zerfliesslich.

Gegen Platinchlorür verhält sich das Aethylamin wie das Ammoniak. Es bildet damit zuerst Aethylaminplatinchlo-

rür, $C_4H_7N.PtCl$, welches beim Kochen mit überschüssigem Aethylamin sich löst, worauf beim Eindampfen chlorwasserstoffsaures Platinäthylamin, $C_4H_7N . C_4H_6PtN . HCl + 2HO$, krystallisirt.

Amylamin: $C_{10}H_{13}N = C_{10}H_{11} . H_2N$.

371. Das Amylamin besitzt dieselben Bildungsweisen wie das Aethylamin. Es ist eine leichte, farblose, sehr ätzende Flüssigkeit von 0,750 specif. Gewicht, die bei 95° C. siedet und mit leuchtender Flamme verbrennt, wenn man sie anzündet. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, die sich gegen Metallsalze wie das Aethylamin verhält. An der Luft zieht es Kohlensäure an und verwandelt sich in krystallinisches kohlensaures Amylamin.

Das chlorwasserstoffsaure Amylamin, $C_{10}H_{13}N.HCl$, bildet weisse, fettig anzufühlende Schuppen, die in Wasser und in Alkohol löslich sind. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in goldgelben Blättern krystallisirendes, in warmem Wasser lösliches Doppelsalz, $C_{10}H_{13}N.HCl + PtCl_2$.

---

b. Imidbasen.

372. Diese Basen enthalten 2 Aeq. Alkoholradicale und 1 Aeq. Wasserstoff mit Stickstoff verbunden (die hypothetische Verbindung HN nannte man Imid). Man kennt in dieser homologen Reihe nur wenige Glieder, wir führen an:

Biäthylamin	$C_4H_5 . C_4H_5 . H . N$
und das Biamylamin	$C_{10}H_{11} . C_{10}H_{11} . H . N$.

Biäthylamin: $C_8H_{11}N = (C_4H_5)_2HN$.

373. Man stellt es durch Erwärmen von Aethylamin mit Bromäthyl dar, wobei das bromwasserstoffsaure Biäthylamin, $C_8H_{11}N.HBr$ in gelben Nadeln sich abscheidet:

$$C_4H_7N + C_4H_5Br = C_8H_{11}N.HBr.$$

Die durch Kali abgeschiedene Base ist eine sehr flüchtige, leicht entzündliche, in Wasser sehr lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Sie ist mit dem Butylamin, $C_8H_{11}N$ metamer, welches als Amidbase, $C_8H_9 . H_2N$, geschrieben wird.

Biamylamin: $C_{20}H_{23}N = (C_{10}H_{11})_2HN$.

374. Bei mehrtägigem Erhitzen von Amylamin mit Bromamyl erhält man eine feste Masse von bromwasserstoffsaurem Biamylamin, $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{11}Br = C_{20}H_{23}N.HBr$. Die durch Kali aus diesem Salz abgeschiedene Basis ist eine ölartige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei 170° C. siedet und mit Säuren schwerlösliche Salze bildet.

c. Nitrilbasen.

375. Die Nitrilbasen enthalten 3 Aeq. Alkoholradicale mit 1 Aeq. Stickstoff verbunden. Sie zeigen besonders häufig Isomerie, sowohl unter sich, als mit Amid- und Imidbasen derselben homologen Reihe, so dass die blosse Analyse keinen Aufschluss über die Identität oder Verschiedenheit solcher Basen gewährt. Die Base C_6H_9N kann z. B. sein:

Propylamin . . . . $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_6H_9N$

oder Methyläthylamin . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N = C_6H_9N$

oder Trimethylamin . . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N = C_6H_9N.$

Trimethylamin: $C_6H_9N = (C_2H_3)_3N$.

376. Das Trimethylamin wurde bis jetzt nur in der Häringslake mit Bestimmtheit nachgewiesen, doch ist es sehr wahrscheinlich, dass die aus Codeïn und Narcotin, durch Behandlung mit Kalihydrat, sowie die aus dem stinkenden Gänsefuss (*Chenopodium vulvaria*) und aus Harn erhaltenen Basen, welche man Propylamin nannte, gleichfalls Trimethylamin sind. Es ist in Wasser leicht löslich, und giebt mit Chlorwasserstoffsäure ein in Nadeln krystallisirendes zerfliessliches Salz. Es riecht stark nach Häringen. Künstlich bildet es sich bei der Behandlung von Bimethylamin und Jodmethyl: $C_4H_7N + C_2H_3J = C_6H_9N.HJ$.

Triäthylamin: $C_{12}H_{15}N = (C_4H_5)_3N$.

377. Diese Base wird leicht durch Behandlung von Biäthylamin mit Bromäthyl erhalten, wobei nach kurzem Sieden die Flüssigkeit zu faserigen Krystallen von bromwasserstoffsaurem Triäthylamin, $C_{12}H_{15}N.HBr$, erstarrt:

$$C_8H_{11}N + C_4H_5Br = C_{12}H_{15}N.HBr.$$

Durch Destillation mit Kali erhält man daraus die freie Base als eine farblose, leichte, stark alkalische Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist.

Methyläthylamylamin: $C_{16}H_{19}N = C_2H_3.C_4H_5.C_{10}H_{11}.N$.

378. Das Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat (379.) zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Wasser, ölbildendes Gas und Methyläthylamylamin:

$$C_2H_3(C_4H_5)_2C_{10}H_{11}.NO.HO = C_2H_3.C_4H_5.C_{10}H_{11}.N + C_4H_4 + 2HO.$$

Es ist ein farbloses, in Wasser ziemlich lösliches Oel, von aromatischem Geruch und Geschmack und alkalischer Reaction, das bei 135° C. siedet. Das Platindoppelsalz der Basis

$$C_{16}H_{19}N.HCl + PtCl_2,$$

ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Behandelt man die Nitrilbasen in zugeschmolzenen Röhren mit den Jodverbindungen des Methyls, Aethyls oder Amyls, so vereinigen sich beide zu den Jodverbindungen der Ammoniumbasen.

---

d. Ammoniumbasen.

379. Diese Basen enthalten 4 Aeq. Alkoholradicale in Verbindung mit 1 Aeq. Stickstoff, im freien Zustande vereinigt mit 1 Aeq. Wasserstoff und 2 Aeq. Sauerstoff. Sie entstehen sehr leicht aus den Nitrilbasen durch Behandlung mit den Jodüren der Alkoholradicale, indem die Mischung beim Erwärmen krystallinisch erstarrt.

Man kennt folgende hierher gehörige Basen:

Tetramethylammoniumoxydhydrat . . . . . $4(C_2H_3)NO + HO$ oder $4(C_2H_3)N\left\{\begin{matrix}H\\O_2\end{matrix}\right.$

Teträthylammonium-
oxydhydrat . . . . . $4(C_4H_5)NO + HO$
oder $4(C_4H_5)\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Tetramylammonium-
oxydhydrat . . . . . $4(C_{10}H_{11})NO + HO$
oder $4(C_{10}H_{11})\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Methylodiäthylamyl-
ammoniumoxydhydrat $(C_2H_3)\,2(C_4H_5)(C_{10}H_{11})NO + HO$
oder $(C_2H_3)\,2(C_4H_5)(C_{10}H_{11})\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Triäthylamylammonium-
oxydhydrat . . . . . $3(C_4H_5)(C_{10}H_{11})NO + HO$
oder $3(C_4H_5)(C_{10}H_{11})\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Wir beschreiben nur die

Teträthylammoniumverbindungen.

380. Erwärmt man eine Mischung von Triäthylamin und Jodäthyl im Wasserbade, so erhitzt sie sich einen Augenblick heftig und erstarrt hierauf zu einer weissen Masse von Jodteträthylammonium, $C_{12}H_{15}N + C_4H_5J = C_{16}H_{20}NJ$. Die Jodverbindung ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt beim Verdunsten in grossen Krystallen, die beim Erhitzen schmelzen und hierauf wieder in Jodäthyl und Triäthylamin zerfallen. Durch Kalilauge wird dasselbe auch bei dem Erhitzen nicht verändert. Behandelt man die Jodverbindung dagegen mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab und die nun stark alkalisch reagirende Flüssigkeit enthält Teträthylammoniumoxyd, $C_{16}H_{20}NO$, gelöst. Durch Verdunsten der Lösung im leeren Raum erhält man dieses Oxyd mit Wasser verbunden in haarfeinen Krystallen, welche äusserst leicht zerfliessen. Das Teträthylammoniumoxyd besitzt in verdünnter Lösung einen bitteren Geschmack, der zugleich scharf wie der von Kali ist. Die concentrirte Lösung riecht wie Kalilauge, greift die Haut an, verseift Fette und verhält sich gegen die Metalllösungen wie die Alkalien (nur löst sie nicht Chromoxyd auf). Durch Kaliumamalgam oder den galvanischen Strom wird die Base nicht zersetzt. Beim Erhitzen der trocknen Base, selbst schon bei 100° C., zerfällt sie in Wasser, Triäthylamin und ölbildendes Gas:

$$C_{16}H_{20}NO \,.\, HO = C_{12}H_{15}N + C_4H_4 + 2\,HO.$$

Das Teträthylammoniumoxyd bildet mit den Säuren krystallisirbare, äusserst lösliche Salze. Das Platindoppelsalz,

$$C_{16}H_{20}NCl \cdot PtCl_2,$$

ist ein orangegelber, in Octaëdern krystallisirter Niederschlag, der dem Platinsalmiak gleicht.

Das Teträthylammoniumjodür vereinigt sich noch mit 2 Aeq. Jod zu Teträthylammoniumtrijodid, $C_8H_{12}NJ_3$, und Tetramethylammoniumjodür, $C_8H_{12}NJ$, selbst mit 4 Aeq. Jod zu Tetramethylammoniumpentajodid, $C_8H_{12}NJ_5$. Ersteres bildet bläulich schwarze, auf der Oberfläche lasurblaue Krystalle, letzteres metallisch glänzende dunkel gefärbte Krystalle.

Basen der Reihe $C_{2n}H_{2n-5}N$.

381. Durch die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n-5}N$ sind zwei Reihen isomerer Basen bezeichnet, die einander parallel gesetzt werden können.

Man kennt von beiden Reihen folgende Glieder:

Anilinreihe.		Picolinreihe.
Unbekannt . .	$C_{10}H_5N$	. . Pyridin,
Anilin	$C_{12}H_7N$	. . Picolin,
Toluidin . . .	$C_{14}H_9N$	. . Lutidin,
Xylidin . . .	$C_{16}H_{11}N$	. . Collidin,
Cumidin . . .	$C_{18}H_{13}N$	. . Parvolin,
Cymidin . . .	$C_{20}H_{15}N$	. . Unbekannt.

Picolinreihe.

382. Die in diese Reihe gehörigen Basen sind Nitrilbasen, insofern sie durch Vereinigung mit Jodäthyl ein Jodür einer Ammoniumbase geben. Sie enthalten demnach 3 Aeq. organischer Radicale, oder vielleicht ein untheilbares Radical, welches 3 Aeq. Wasserstoff vertritt. Sie finden sich im Steinkohlentheeröl und dem Thieröl (sogenannten Dippel'schen Oel) vermengt mit vielen anderen Stoffen.

Unterwirft man Thieröl einer fractionirten Destillation, schüttelt das ölige Destillat mit verdünnter Schwefelsäure, welche die Basen desselben auflöst, kocht diese saure Lösung einige Zeit bis alle flüchtigen Stoffe, welche von der Säure nicht zurückgehalten werden, entfernt sind, und destillirt endlich den Rück-

stand mit Kalkhydrat, so geht eine Anzahl gemengter Basen über, welche zuerst durch Kalihydrat von Wasser befreit und durch Rectification getrennt werden. Erhitzt man nämlich das Gemenge der Basen in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer, so gehen zuerst Methylamin, Propylamin (Trimethylamin), Butylamin und Amylamin über, sobald aber der Siedepunkt auf 132° C. gestiegen ist, so destillirt Picolin, das man durch wiederholte Rectificationen rein erhält.

Die bei etwa 115° C. übergehende Base ist Pyridin, $C_{10}H_5N$; eine farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche Flüssigkeit, die an der Luft sich nicht verändert, und mit den Säuren in Wasser, weniger leicht in Alkohol lösliche Salze bildet.

Die über 138° C. siedenden Theile enthalten eine andere Basis, Lutidin, $C_{14}H_9N$, welche bei 154° C. rein überdestillirt. Diese ist weniger löslich in Wasser, namentlich wenig in der Wärme, und bildet mit den Säuren leicht lösliche Salze.

Zerstört man durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure beigemengtes Anilin, so kann man aus dem bei höherer Temperatur siedenden Antheil das bei 179° C. siedende Collidin, $C_{16}H_{11}N$, gewinnen. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel von alkalischer Reaction. In den bei höherer Temperatur siedenden Oelen wurde das Parvolin, $C_{18}H_{13}N$, gefunden. Die Hauptmasse dieser Basen besteht indessen aus Picolin, $C_{12}H_7N$.

Das Picolin ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringendem Geruch und brennend bitterem Geschmack, die bei 133° C. siedet. Sein specif. Gewicht ist 0,955. Es lässt sich mit Wasser vermischen, nicht mit Salzlösungen. An der Luft verändert es sich nicht.

Mit den Säuren bildet es in Wasser und Weingeist lösliche, oft zerfliessliche Salze.

Erwärmt man Picolin mit Aethyljodür, so krystallisirt beim Erkalten Aethylpicolinjodür, $C_{16}H_{12}NJ$, in silberglänzenden Blättchen. Durch Kalihydrat wird in verdünnter Lösung das Jod nicht von der Base getrennt, aber durch Silberoxyd und Wasser erhält man Jodsilber und eine Lösung von Aethylpicolin; die farblose stark alkalische Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten die Base als gummiartige, zerfliessliche Masse, welche sich wie eine Ammoniumbase verhält. Beim Erhitzen zersetzt sie sich leicht und entwickelt dabei Aethylamin.

In gleicher Weise verhalten sich die übrigen Basen der Pi-

colinreihe. Man kennt die in ihnen enthaltenen Radicale noch nicht näher.

Anilinreihe.

Anilin, $C_{12}H_7N$.

383. Das Anilin ist ein für die Theorie der organischen Basen sehr wichtiger Stoff, insofern die Untersuchung des Verhaltens desselben die interessantesten Aufschlüsse über die Constituton der organischen Basen gegeben hat. Das Anilin, das man früher auch Krystallin oder Kyanol nannte, wurde aus Steinkohlentheeröl, unter den Destillationsproducten des Indigos, sowie bei dem Erhitzen von Phenylsäure mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren und endlich durch Behandlung von Nitrobenzol mit Reductionsmitteln erhalten. Man stellt es am leichtesten aus dem Indigo (oder Isatin) dar, indem man denselben in concentrirte Kalilösung einträgt, die Lösung eindampft und den Rückstand in eisernen Retorten destillirt. Die Bildung des Anilins aus Indigoblau (540.) geschieht nach der Gleichung:

$$C_{16}H_5NO_2 + 6HO + 4KO = C_{12}H_7N + 4(KO.CO_2) + 4H.$$

Aus Nitrobenzol wird das Anilin dargestellt, indem man dasselbe mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Eisenfeile und 1 Thl. concentrirter Essigsäure vermengt, wobei unter Freiwerden von Wärme Anilin sich bildet, welches man durch Destillation mit Kali für sich erhält.

Die Entstehung des Anilins aus dem Nitrobenzol erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6H = C_{12}H_7N + 4HO.$$

Das Anilin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, die erst in fester Kohlensäure erstarrt. Es siedet bei 184° C., der Dampf brennt mit russender Flamme. Das specif. Gewicht des Anilins ist 1,020 bei 16° C. Es löst sich in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und fetten Oelen auf, wird aber nur in sehr geringer Menge von Wasser aufgelöst und ertheilt demselben eine sehr schwache alkalische Reaction. Die kleinste Menge von Anilin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine tief purpurviolette Färbung. Die Lösungen der Anilinsalze färben Fichtenholz intensiv gelb, welche Eigenschaft indessen auch anderen Basen in geringerem Grade zukommt. Das Anilin und dessen Verbindungen färben sich an der Luft bald braun und verharzen.

Das Anilin ist eine Amidbase und kann als solche den Namen Phenylamin, $C_{12}H_5.H.H.N$, erhalten. Verbindungen

desselben Radicals Phenyl haben wir schon früher (171.) in der Phenylsäure und dem Benzol kennen gelernt.

384. Anilinsalze. Das Anilin vereinigt sich mit den Säuren und bildet damit leicht krystallisirbare, in Wasser und in Alkohol lösliche Salze.

Das chlorwasserstoffsaure Anilin, $C_{12}H_7N \cdot HCl$, krystallisirt leicht in feinen Nadeln, die sich unverändert sublimiren lassen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in Wasser ziemlich lösliches, in Alkohol schwer lösliches, in Aether unlösliches Doppelsalz, $C_{12}H_7N \cdot HCl + PtCl_2$, das in schönen gelben Nadeln krystallisirt.

Schwefelsaures Anilin, $C_{12}H_7N \cdot HO \cdot SO_3$. Eine Mischung von Anilin und Schwefelsäure erstarrt sogleich zu einem Krystallbrei. Das Salz ist leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich.

Phosphorsaures Anilin Setzt man einen Ueberschuss von Anilin zu Phosphorsäure, so krystallisirt ein Salz von der Formel, $2(C_{12}H_7N \cdot HO)HO \cdot PO_5$, in perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser und Aether leicht löslich sind. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes Phosphorsäure, so erhält man beim Eindampfen ein saures phosphorsaures Anilin von der Formel $(C_{12}H_7N \cdot HO), 2HO \cdot PO_5$, welches in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und in Alkohol, sowie in Aether löslich ist.

Oxalsaures Anilin, $2(C_{12}H_7N \cdot HO)C_4O_6$, scheidet sich beim Vermischen von Anilin mit Oxalsäurelösung in glänzenden rhombischen Säulen ab.

Das Anilin vereinigt sich ausserdem noch mit Quecksilberchlorid zu $HgCl + C_{12}H_7N$, welche Verbindung beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Sublimat und Anilin in perlmutterglänzenden Blättchen niederfällt.

Substitutionsproducte des Anilins.

385. Man kann in dem Anilin 1,2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chlor- oder Bromäquivalenten ersetzen, wodurch neue Basen entstehen, deren Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, indessen abnimmt, so dass die letzten Producte kaum mehr basischer Natur sind. In gleicher Weise lässt sich 1 Aeq. Wasserstoff durch Jod oder Untersalpetersäure substituiren. Alle diese Substitutionen geschehen innerhalb des Phenylmoleküls. Man kann aber auch den in dem Anilin neben

Phenyl enthaltenen Wasserstoff durch die Alkoholradicale ersetzen, wodurch verschiedene Imid- und Nitrilbasen entstehen. Das Anilin vereinigt sich ferner mit Cyan, ohne dass dieses Wasserstoff ersetzt, und bildet damit eine neue eigenthümliche Basis.

Chloranilin.

386. Das Anilin wird durch Chlorgas lebhaft unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure angegriffen und in eine schwarze theerartige Masse verwandelt, welche zum Theil aus Trichloranilin besteht. In Folge der heftigen Einwirkung des Chlors haben aber noch weitere Zersetzungen stattgefunden. Das Chloranilin, $C_{12}H_6ClN$, lässt sich dagegen aus dem Chlorisatin, $C_{16}H_4ClNO_4$ (543.), durch Destillation mit concentrirter Kalilauge darstellen, und geht hierbei in Form von Oeltropfen über, welche bald krystallinisch erstarren. Es krystallisirt in regulären Octaëdern und ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, wenig in Wasser. Es schmilzt bei 57° C. und verflüchtigt sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt. Es vereinigt sich mit den Säuren zu leicht krystallisirbaren farblosen Salzen, welche sämmtlich sauer reagiren.

Die Bildung des Chloranilins aus Chlorisatin geschieht nach der Gleichung:

$$C_{16}H_4ClNO_4 + 4(KO.HO) = C_{12}H_6ClN + 4(KO.CO_2) + 2H.$$

Das chlorwasserstoffsaure Chloranilin, $C_{12}H_6ClN.HCl$, bildet grosse durchsichtige Krystalle, die beim gelinden Erwärmen sublimiren. Mit Zweifach-Chlorplatin giebt die Lösung dieses Salzes einen gelben krystallinischen Niederschlag, $C_{12}H_6ClN.HCl + PtCl_2$, der in Wasser, Alkohol und Aether nur wenig löslich ist.

Das Bichloranilin, $C_{12}H_5Cl_2N$, entsteht ganz entsprechend wie die vorhergehende Base aus Bichlorisatin, $C_{16}H_3Cl_2NO_4$ (543.), und wird in langen prismatischen Krystallen erhalten.

Das Trichloranilin, $C_{12}H_4Cl_3N$, wird durch Behandlung von Anilin oder Chloranilin mit überschüssigem Chlor gebildet, und aus der zähen Masse durch Destillation mit Kalilauge in grossen Krystallen erhalten. Es ist nur wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether. Man kennt keine Verbindungen desselben mit Säuren, zu denen es jedenfalls nur eine ganz geringe Verwandtschaft hat, wenn man es überhaupt noch zu den Basen rechnen darf.

Bromanilin.

387. Man kennt drei bromhaltige Substitutionsproducte des Anilins, nämlich:

Bromanilin . . . . $C_{12} H_6 Br N$

Bibromanilin . . . $C_{12} H_5 Br_2 N$

Tribromanilin . . . $C_{12} H_4 Br_3 N$

wozu noch das gleichzeitig Chlor und Brom enthaltende

Chlorobibromanilin . $C_{12} H_4 Cl Br_2 N$, kommt.

Sie entstehen genau in derselben Weise wie die Chloraniline und stimmen in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Chlorverbindungen genau überein. So krystallisirt das Bromanilin wie die Chlorbase in regulären Octaëdern und gleicht derselben auch sonst hinsichtlich des Geruchs, Geschmacks und der übrigen Eigenschaften. Das Chlorobibromanilin, welches durch Behandlung des Chloranilins mit wasserfreiem Brom entsteht, ist so wenig basisch wie das Trichloranilin oder das Tribromanilin.

Jodanilin: $C_{12} H_6 JN$.

388. Das Jodanilin entsteht durch unmittelbare Einwirkung von Jod auf Anilin. Versetzt man Anilin mit Jod, so erstarrt dasselbe bald zu einer krystallinischen Masse von jodwasserstoffsaurem Jodanilin, $C_{12} H_7 N + 2J = C_{12} H_6 JN . HJ$. Löst man dieselbe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen auf, so krystallisirt beim Erkalten gefärbtes chlorwasserstoffsaures Jodanilin, das man durch wiederholte Krystallisationen zuletzt farblos erhält. Aus diesem Salz wird das Jodanilin durch Ammoniak in blendend weissen Krystallen abgeschieden. Es ist wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 54° C. und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt.

Mit den Säuren bildet es schwer lösliche Salze, die leicht krystallisiren.

Das chlorwasserstoffsaure Jodanilin, $C_{12} H_6 JN . HCl$, krystallisirt in Blättern, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, leichter in Alkohol. Mit Platinchlorid giebt es ein orangegelbes, krystallinisches Doppelsalz, $C_{12} H_6 JN . HCl + PtCl_2$, das in Wasser schwerlöslich, in Aether unlöslich ist.

Nitranilin (Paranitranilin):

$$C_{12}H_6N_2O_4 = C_{12}H_6XN.$$

389. Das Nitranilin, welches als Anilin betrachtet werden kann, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ($NO_4 = X$) ersetzt ist, entsteht aus Binitrobenzol durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff:

$$C_{12}H_4N_2O_8 + 6HS = C_{12}H_6NO_4N + 4HO + 6S.$$

Am besten leitet man in eine alkoholische Auflösung von Binitrobenzol zuerst Ammoniak und dann Schwefelwasserstoff, entfernt durch Chlorwasserstoffsäure allen gelösten Schwefel und scheidet die Base durch Kali ab. Das Nitranilin krystallisirt in langen gelben Nadeln, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, leichter in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Es schmeckt brennend süss, schmilzt bei dem Erwärmen auf 110° C., sublimirt aber schon bei 100° C. Ueber 285° C. siedet es und destillirt ohne Rückstand.

Das Nitranilin verbindet sich mit den Säuren zu sauer reagirenden, krystallinischen Salzen. Das chlorwasserstoffsaure Nitranilin, $C_{12}H_6XN.HCl$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung desselben wird nicht von Platinchlorid gefällt, aus alkoholischer Lösung kann man dagegen ein gelbes krystallinisches Doppelsalz fällen.

Man kennt eine der vorhergehenden Base isomere basische Verbindung, welche man durch Zersetzung von Pyrotartronitranil mit Alkalien erhält. Dieses Nitranilin schmilzt erst bei 141° C. und ist in Wasser noch schwieriger löslich als das Paranitranilin; beide Basen sind noch in vielen Eigenschaften abweichend. Vielleicht ist die Constitution beider Basen durch die Schemata: $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4NO_4)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ und $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)\\NO_4\\H\end{matrix}\right\}N$ ausdrückbar.

Cyananilin, $C_{14}H_7N_2 = C_{12}H_7N.Cy.$

390. Sättigt man eine alkoholische Lösung von Anilin mit Cyangas, so bildet sich ein krystallinischer Absatz, der in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird, worauf man durch Ammoniak das Cyananilin niederschlägt.

Das Cyananilin krystallisirt in farblosen, silberglänzenden Krystallblättern, die in Wasser ganz unlöslich, in Weingeist, so-

wie in Aether schwer löslich sind. Es schmilzt bei 210° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es vereinigt sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, die bei längerer Berührung mit Säuren sich zersetzen, wobei wieder Anilin sich bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Cyananilin, $C_{12}H_7N.Cy.HCl$, erhält man durch Auflösen von Cyananilin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von concentrirter Salzsäure, wodurch das in concentrirten Säuren unlösliche Salz krystallinisch niedergeschlagen wird. In Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich; mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, $C_{12}H_7N.Cy.HCl + PtCl_2$.

Das salpetersaure Cyananilin, $C_{12}H_7N.Cy.HO.NO_5$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind.

Imidbasen des Anilins.

391. Das Anilin enthält noch 2 Aeq. Wasserstoff, welche durch Alkoholradicale ersetzbar sind. Schreibt man die Formel des Anilins $C_{12}H_5.H.H.N$, so lassen sich die Formeln der Imidbasen in entsprechender Weise darstellen:

Methylanilin	$C_{12}H_5.C_2H_3.H.N$
Aethylanilin	$C_{12}H_5.C_4H_5.H.N$
Amylanilin	$C_{12}H_5.C_{10}H_{11}.H.N$
Aethylchloranilin . . .	$C_{12}H_4Cl.C_4H_5.H.N$
Aethylbromanilin	$C_{12}H_4Br.C_4H_5.H.N$
Aethylnitranilin	$C_{12}H_4X.C_4H_5.H.N$.

Alle diese Basen werden auf dieselbe Weise, nämlich durch die Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Anilin oder dessen Substitutionsproducte erhalten.

Erwärmt man Jodäthyl mit wasserfreiem Anilin, so erhält man sehr bald Krystalle von jodwasserstoffsaurem Aethylanilin, $C_{12}H_7N + C_4H_5J = C_{16}H_{11}N.HJ$. Durch Destillation mit Kalilauge erhält man daraus Aethylanilin als eine farblose Flüssigkeit von 0,954 specif. Gewicht, die bei 204° C. siedet. An der Luft färbt es sich ungemein rasch braun. Mit den Säuren bildet es in Wasser äusserst lösliche krystallinische Salze, die am besten aus Alkohol krystallisirt werden.

Das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{11}N.HCl + PtCl_2$, krystallisirt in prächtigen langen Nadeln, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

Das Aethylanilin bildet mit Cyan eine neue Basis, Cyanäthylanilin, $C_{16} H_{11} N . Cy$, welche sich wie das Cyananilin verhält.

Das Amylanilin, $C_{22} H_{17} N$, ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die mit den Säuren schön krystallisirbare, schwer lösliche Salze bildet.

Das Aethylnitranilin, $C_{16} H_{10} N_2 O_4$, scheidet sich leicht aus einer Mischung von Paranitranilin und Bromäthyl in Verbindung mit Bromwasserstoffsäure ab. Durch Kali wird aus der wässerigen Lösung dieses Salzes die Base in gelben Krystallen niedergeschlagen, die sich in Alkohol und Aether, weniger leicht in siedendem Wasser lösen. Die Salze des Aethylnitranilins sind farblos und sehr leicht löslich.

Nitrilbasen des Anilins.

392. Durch Substitution zweier Aeq. Wasserstoff des Anilins durch Alkoholradicale entstehen die Nitrilbasen, von denen man folgende kennt:

Methyläthylanilin	$C_{12} H_5$	. $C_4 H_5$	. $C_2 H_3$	. N
Biäthylanilin	$C_{12} H_5$	. $C_4 H_5$	. $C_4 H_5$	. N
Aethylamylanilin	$C_{12} H_5$	. $C_{10} H_{11}$	. $C_4 H_5$	. N
Biamylanilin	$C_{12} H_5$	. $C_{10} H_{11}$	. $C_{10} H_{11}$	. N
Biäthylchloranilin	$C_{12} H_4 Cl$	. $C_4 H_5$	. $C_4 H_5$	. N.

Diese Nitrilbasen lassen sich aus den vorhergehenden Imidbasen durch Behandlung mit den Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale darstellen. Doch erfolgt der Eintritt des zweiten Aequivalents der Alkoholradicale weniger schnell, so dass eine längere Berührung nothwendig ist.

Das Biäthylanilin erhält man aus einer Mischung von Bromäthyl und Aethylanilin, die man 4 bis 5 Tage lang einer mässigen Wärme aussetzt, worauf sich das bromwasserstoffsaure Biäthylanilin, $C_{20} H_{15} N . H Br$, in vierseitigen Tafeln abscheidet. Die Basis selbst wird aus diesem Salz durch Kali abgeschieden. Ihr specif. Gewicht ist 0,936, ihr Siedepunkt 213° C. An der Luft färbt sie sich nicht.

Das Amyläthylanilin, $C_{26} H_{21} N$, lässt sich sowohl durch Behandlung von Amylanilin mit Bromäthyl, als auch aus Aethylanilin und Bromamyl darstellen. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 262° C. siedet und mit den Säuren schön krystallisirende Salze bildet.

Ammoniumbasen des Anilins.

393. Aus den vorhergehenden Nitrilbasen erhält man leicht Ammoniumbasen durch Zusammenbringen mit Jodüren der Alkoholradicale. Untersucht wurden bis jetzt das Triäthylphenylammoniumoxydhydrat und das Methyläthylamylanilin oder das

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat.

394. Diese Basis, von der Formel $C_{28} H_{24} N O_2$, erhält man in Verbindung mit Jodwasserstoff durch Behandlung von Aethylamylanilin und Jodmethyl:

$$C_4 H_5 . C_{10} H_{11} . C_{12} H_5 . N + C_2 H_3 J = C_2 H_3 . C_4 H_5 . C_{10} H_{11} . C_{12} H_5 . N J.$$

Die Basis selbst wird aus der Jodverbindung durch Behandlung mit Silberoxyd als eine stark alkalische Flüssigkeit erhalten, welche in der Wärme in Wasser, ölbildendes Gas und Methylamylphenylamin zerfällt. Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, giebt sie ein schwer lösliches Platindoppelsalz:

$$C_{28} H_{24} N Cl . Pt Cl_2.$$

Weitere Verwandlungen des Anilins.

Cyananilid: $C_{14} H_6 N_2 = C_{12} H_5 . Cy . H . N.$

395. Das Cyanilid, welches aus dem Anilin durch Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Cyan sich ableitet, entsteht durch Einwirkung gasförmigen Chlorcyans auf Anilin in der Kälte:

$$2 (C_{12} H_7 N) + Cy Cl = C_{12} H_6 Cy N + C_{12} H_7 N . H Cl.$$

Man leitet in eine ätherische Lösung von Anilin Chlorcyangas, wobei salzsaures Anilin in Krystallen sich abscheidet; die abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten das Cyananilid als harzartige, in Wasser unlösliche Masse. Erhitzt man es in alkoholischer Lösung mit chlorwasserstoffsaurem Anilin, so erhält man die Chlorwasserstoffverbindung von Melanilin:

$$C_{14} H_6 N_2 + C_{12} H_7 N = C_{26} H_{13} N_3.$$

Melanilin: $C_{26} H_{13} N_3.$

396. Das Melanilin entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorcyangas auf Anilin in der Wärme:

$$2 (C_{12} H_7 N) + C_2 N Cl = C_{26} H_{13} N_3 + H Cl.$$

Bei längerem Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in Anilin scheidet sich chlorwasserstoffsaures Melanilin als braune Masse ab, die in kochendem Wasser gelöst und mit Kali gefällt, das Melanilin in weissen zerreiblichen Krystallblättern liefert. Es ist geruchlos, schmeckt bitter und schmilzt bei 120 bis 130° C., worauf es beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Bei 150° zerlegt es sich, indem Anilin sich verflüchtigt und eine braune Masse hinterbleibt. Das Melanilin ist in kaltem Wasser wenig löslich, etwas mehr in kochendem, besonders leicht aber in Alkohol oder Aether. Es bläut schwach das geröthete Lackmuspapier.

Das Melanilin ist eine Basis, welche sich in Säuren löst und damit krystallisirbare Salze bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Melanilin, $C_{26}H_{13}N_3.HCl$, bildet gewöhnlich eine gummiartige Masse, die nur schwierig krystallisirt und leicht löslich ist.

Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es einen blassgelben, wenig krystallinischen Niederschlag von der Formel: $C_{26}H_{13}N_3.HCl + PtCl_2$.

Das salpetersaure Melanilin: $C_{26}H_{13}N_3 . HO . NO_5$, krystallisirt sehr leicht und scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung fast vollständig in farblosen Nadeln ab.

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure oder Cyan lassen sich aus dem Melanilin, ähnlich wie aus dem Anilin, verschiedene Substitutionsproducte erhalten, die wie das Melanilin basische Eigenschaften besitzen. Behandelt man ferner Jodanilin oder Nitranilin mit Chlorcyangas, so entstehen zu derselben Reihe gehörige Substitutionsproducte in Folge derselben Reaction, welche aus Anilin Melanilin entstehen lässt. Da das Melanilin 2 Aeq. Anilin in sich begreift, so werden auch stets 2 Aeq. Chlor, Brom, Jod oder Cyan aufgenommen. Auf diese Weise entstehen:

Bichlormelanilin	$C_{26}H_{11}Cl_2N_3$
Bibrommelanilin	$C_{26}H_{11}Br_2N_3$
Bijodmelanilin	$C_{26}H_{11}J_2N_3$
Binitromelanilin	$C_{26}H_{11}X_2N_3$
Bicyanmelanilin	$C_{26}H_{11}Cy_2.N_3$.

Alle diese Stoffe krystallisiren sowohl für sich, als auch in Verbindung mit Säuren. Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Toluidin: $C_{14}H_9N$.

397. Das Toluidin entsteht aus dem Nitrotoluol durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung:

$$C_{14}H_7NO_4 + 6HS = C_{14}H_9N + 4HO + 6S.$$

Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Salzsäure und scheidet das Toluidin durch Kali ab. Das Toluidin bildet farblose Krystalle, die bei 40° C. schmelzen und bei 198° C. sieden. Es riecht aromatisch und schmeckt brennend. In Wasser löst es sich wenig und ertheilt demselben eine schwach alkalische Reaction, dagegen wird es leicht von Aether oder Alkohol aufgelöst. Mit den Säuren bildet es farblose, leicht krystallisirbare Salze, die sauer reagiren.

Das chlorwasserstoffsaure Toluidin, $C_{14}H_9N.HCl$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Schuppen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es orangegelbe Krystallflitter:

$$C_{14}H_9N . HCl + PtCl_2.$$

Das Toluidin besitzt die gleiche Formel wie das Methylanilin; es ist aber eine Amidbase, letzteres eine Imidbase.

Toluidin . . . . $C_{14}H_9N = C_{14}H_7 . H . H . N$,

Methylanilin . . . $C_{14}H_9N = C_{12}H_5 . C_2H_3 . H . N$.

Mit Cyan und Chlorcyan behandelt, liefert das Toluidin analoge abgeleitete Basen wie das Anilin.

Cumidin: $C_{18}H_{13}N$.

398. Das Cumidin entsteht aus dem Nitrocumol, $C_{18}H_{11}NO_4$, wie das Anilin aus dem Nitrobenzol. Es ist eine blassgelbe Flüssigkeit, die unter 0° in vierseitigen Tafeln krystallisirt. Sein specif. Gewicht ist 0,953, sein Siedepunkt 225° C. Mit den Säuren vereinigt es sich zu leicht krystallisirbaren Salzen, welche Lackmus röthen.

In gleicher Weise erhält man aus Nitrocymol $C_{20}H_{13}NO_4$ (486.) das Cymidin, $C_{20}H_{15}N$.

Die folgenden Basen stehen noch vereinzelt, indem man ihre homologen Verbindungen noch nicht kennt.

Naphtalidin: $C_{20} H_9 N$.

399. Diese Basis entsteht aus Nitronaphtalin, $C_{20} H_7 NO_4$ (576.), durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, sowie bei der Zersetzung der Thionaphtamsäure (579.) und bildet weisse platte Nadeln von starkem eigenthümlichem Geruch, die bei 50° C. schmelzen und bei 300° C. unverändert destilliren. In Wasser ist es fast unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich. Es besitzt keine alkalische Reaction und vereinigt sich mit den Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen, die an der Luft roth werden.

Naphtidin: $C_{10} H_5 N$.

400. Diese Base, welche früher *Seminaphtalidam* genannt wurde, entsteht aus Binitronaphtalin, $C_{20} H_6 N_2 O_8$ (576.), durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Es krystallisirt in metallischglänzenden gelben Nadeln, die bei 160° C. schmelzen und bei 200° C. unter beginnender Zersetzung sieden. Das Naphtidin ist eine schwache Basis, die mit den Säuren schwer lösliche, und daher leicht darstellbare Salze bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Naphtidin, $C_{10} H_5 N . HCl$, krystallisirt in glänzenden farblosen Schuppen und bildet mit Zweifach-Chlorplatin ein Doppelsalz, $C_{10} H_5 N . HCl + Pt Cl_2$, in Gestalt eines braungelben Pulvers.

Coniin: $C_{16} H_{15} N$.

401. Das Coniin kommt in der Natur fertig gebildet in *Conium maculatum*, dem giftigen Schierling, vor, und wird am leichtesten aus dem Samen durch Destillation mit verdünnter Kalilauge gewonnen. Durch Neutralisation mit Schwefelsäure, Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol trennt man das schwefelsaure Coniin von beigemengtem schwefelsaurem Ammoniak, und erhält endlich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schwefelsaures Coniin, woraus bei der Destillation mit Kali das Coniin in Gestalt einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit von 0,80 specif. Gewicht erhalten wird, die bei 212° C. siedet. Es besitzt einen durchdringenden betäubenden Geruch und ist ein sehr starkes Gift. Bei Gegenwart von Wasser reagirt es stark alkalisch. Es bedarf 100 Thle. Wasser zur Auflösung, die in der Wärme unter Abscheidung von Coniin sich trübt. Das Coniin besitzt die Formel $C_{16} H_{15} N$. Es neutralisirt die Säuren

vollkommen und bildet zum Theil krystallisirende Salze, die in Wasser sehr leicht auflöslich, selbst zerfliesslich sind, an der Luft aber, unter Zersetzung, sich bald braun färben.

Das Coniin ist eine Imidbase; man kann darin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl vertreten, wodurch man Aethylconiin, $C_{20} H_{19} N$, eine Nitrilbase, erhält; dieses vereinigt sich nochmals mit Jodäthyl zu der Jodverbindung einer Ammoniumbase, Diäthylconiin genannt, von der Formel:

$$C_{24} H_{24} NO + HO.$$

Ausser der eben beschriebenen Base enthält das rohe Coniin oft noch eine andere ähnliche flüchtige Base, von der Formel $C_{18} H_{17} N$, welche Methylconiin genannt wurde. Das Methylconiin ist eine Nitrilbase, da es mit Jodäthyl behandelt in eine Ammoniumbase, nämlich Methyläthylconiin, $C_{22} H_{22} NO + HO$ verwandelt wird.

Chinolin (Leucolin) $C_{18} H_7 N$.

402. Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschiedener anderen Basen mit Kalihydrat erhält man eine flüchtige, ölartige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Eine ähnliche Flüssigkeit erhält man aus Steinkohlentheeröl. Man hat dieselbe früher Chinolin genannt, es hat sich aber gezeigt, dass sie ein Gemenge verschiedener Basen ist. Bei der fractionirten Destillation erhält man zuerst Picolin, Lutidin und Collidin, über 200° C. destillirt aber eine Reihe anderer Basen über. Der zwischen 216° und 221° C. überdestillirende Antheil hat die Zusammensetzung $C_{18} H_7 N$; diese Base hat den Namen Chinolin behalten.

Bei etwa 260° C. destillirt Lepidin, $C_{20} H_9 N$, und bei 268° C. Cryptidin, $C_{22} H_{11} N$.

Das Chinolin ist eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von 1,085 specif. Gewicht. Mit den Säuren bildet es Salze, welche meistens leicht krystallisiren. In schönen Krystallen erhält man z. B. folgende Verbindungen:

$C_{18} H_7 N . C_4 H_2 O_8$; $C_{18} H_7 N . NO_6 H$; $C_{18} H_7 N . H Cl + Pt Cl_2$;
$C_{18} H_7 N . H Cl + Au Cl_3$; $C_{18} H_7 N . H Cl + 2 Cd Cl$.

Das Chinolin ist eine Nitrilbase; durch Behandlung mit Jodäthyl verwandelt es sich leicht in Aethylchinolinjodid, $C_{22} H_{12} N J$; das Aethylchinolin zeigt den Charakter der Ammoniumbasen; es ist stark alkalisch, in Wasser leicht löslich, nicht flüchtig.

Lepidin und Cryptidin (letztere Base wurde nur aus Steinkohlentheeröl gewonnen) gleichen dem Chinolin in den Eigenschaften.

Nicotin: $C_{10} H_7 N$.

403. Das Nicotin findet sich in den Tabaksblättern, aus denen es mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und aus der Lösung durch Kali abgeschieden wird. Um es von dem beigemengten Ammoniak zu trennen, behandelt man es, wie bei dem Coniin angeführt wurde. Es ist ein farbloses Oel von 1,048 specif. Gewicht, das bei 100° bis 200° C. in einem Strom von Wasserstoffgas sich unzersetzt destilliren lässt. Es siedet bei 250° C., zersetzt sich dabei aber zum Theil. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das Nicotin riecht stechend, unangenehm, an Tabak erinnernd, und ist sehr giftig. In geringerer Menge wirkt es narkotisch. Schlechter Tabak enthält 7 bis 8 Procent davon, der feine Havannatabak nur 2 Proc. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren neutrale lösliche Salze, die schwierig krystallisiren, am leichtesten das Platindoppelsalz, $C_{10} H_7 N . H Cl + Pt Cl_2$, das in gelbrothen vierseitigen Prismen erhalten wird. Das Aequivalent desselben nimmt im Dampfzustande nur 2 Volume ein (wenn man nicht die Formel verdoppelt).

Das Nicotin ist eine Nitrilbase; bei dem Erwärmen mit Jodäthyl vereinigt es sich damit zu Jodäthylnicotin ($C_{10} H_7 N + C_4 H_5 J = C_{14} H_{12} N J$), welches durch Kali nicht zersetzt wird. Fällt man das Jod durch Silberoxyd aus, so erhält man eine stark alkalische, nicht flüchtige (Ammonium-) Base Aethylnicotin, $C_{14} H_{13} N O_2 = HO . C_{14} H_{12} NO$.

Cyanäthin: $C_{18} H_{15} N_3$.

404. Diese Base ist ein seltenes Beispiel flüchtiger Basen, welche mehrere Aequivalente Stickstoff enthalten. Es entsteht durch eine isomere Umwandlung aus Cyanäthyl, wenn dieses mit Kalium zusammengebracht wird. Ein Theil des Cyanäthyls zersetzt sich hierbei in gasförmige Producte unter Bildung von Cyankalium, während ein anderer sich zu Cyanäthin umwandelt. Es ist ein farbloser, geruchloser, krystallinischer Körper, der bei 190° C. schmilzt und bei 280° C. unter theilweiser Zersetzung siedet. Es geht mit Säuren krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen ein.

Melamin: $C_6 H_6 N_6$.

405. Das Melamin bildet sich beim Erhitzen von Cyanamid (454.) auf 150° C., wobei dieses unter heftiger Wärmeentwickelung fest wird, indem 3 Aeq. Cyanamid sich zu 1 Aeq. Melamin verdichten, $3 (N H_2 . C_2 N) = C_6 H_6 N_6$. Dieselbe Basis bildet sich auch aus Melam (dem unlöslichen Rückstande der Destillation von Schwefelcyankalium mit Salmiak) bei dem Kochen mit verdünnter Kalilauge, wobei die klare Lösung beim Eindampfen das Melamin in glänzenden farblosen Krystallen abscheidet. In der Kalilauge bleibt eine andere Basis, Ammelin (430.) $C_6 H_5 N_5 O_2$, gelöst: (Melam) $C_{12} H_9 N_{11} + 2 HO = C_6 H_6 N_6 + C_6 H_5 N_5 O_2$.

Das Melamin krystallisirt in Rhombenoctaëdern, die in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich sind. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Bei dem Erhitzen schmilzt es zuerst und zersetzt sich in höherer Temperatur. Das Melamin erleidet beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Reihe von Veränderungen, wobei es unter Austreten von Ammoniak und Aufnahme von Wasser zuerst in Ammelin, dann in Ammelid, zuletzt in Cyansäure verwandelt wird.

(Melamin), $C_6 H_6 N_6 + 2 HO = C_6 H_5 N_5 O_2 + N H_3$

(Ammelin), $C_6 H_5 N_5 O_2 + 2 HO = C_6 H_4 N_4 O_4 + N H_3$

(Ammelid), $C_6 H_4 N_4 O_4 + 2 HO = C_6 H_3 N_3 O_6 + N H_3$.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Melamin unter Ammoniakentwickelung in cyansaures Kali verwandelt.

Das Melamin vereinigt sich mit den Säuren zu schwach sauer reagirenden, meist krystallisirbaren Salzen.

Das oxalsaure Melamin, $C_6 H_6 N_6 . HO . C_2 O_3$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt leicht.

Sinnamin: $C_8 H_6 N_2$.

406. Das Sinnamin entsteht bei der Zersetzung des Thiosinnamins (447.) mit Bleioxydhydrat, wobei aus dem Thiosinnamin die Elemente von Schwefelwasserstoff austreten und mit Bleioxyd sich vereinigen. Das Sinnamin löst sich in dem Wasser auf und wird durch Eindampfen gewonnen; es schiesst dabei langsam in wasserhaltigen Krystallen an:

(Thiosinnamin), $C_8 N_2 H_8 S_2 + 2 PbO = C_8 H_6 N_2 + 2 PbS + 2 HO$.

Beim Erhitzen auf 100° C. verliert das wasserhaltige Sinnamin unter Schmelzung das Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten zu einer schwach krystallinischen Masse, die sehr bitter schmeckt und stark alkalisch reagirt. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt es, ohne sich zu schwärzen, Ammoniak und verwandelt sich in einen gelben harzartigen Körper. Die Salze des Sinnamins krystallisiren nur äusserst schwierig oder auch nicht.

Amarin: $C_{42}H_{18}N_2$.

407. Das Amarin entsteht aus dem Hydrobenzamid (478.), welches dieselbe chemische Formel besitzt, wenn man es längere Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht oder auf 120 bis 130° C. erhitzt. Das Hydrobenzamid verwandelt sich dabei, ohne an Gewicht zu verlieren, in einen harzähnlichen Kuchen, aus dem das Amarin durch Krystallisation mittelst Alkohol rein erhalten wird. Man erhält es auch bei der trocknen Destillation der Verbindung von schwefligsaurem Ammoniak und Bittermandelöl mit Kalkhydrat. Es bildet farblose vierseitige Prismen, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 100° C. und siedet in höherer Temperatur unter Zersetzung. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren krystallisirbare, meist schwer lösliche Salze. Das Platindoppelsalz, $C_{42}H_{18}N_2 \cdot HCl + PtCl_2$, krystallisirt in gelben Nadeln.

Sauerstoffhaltige Basen.

408. Diese, meistens in der Natur fertig gebildet vorkommenden Basen kennt man in Bezug auf ihre Constitution nur sehr unvollkommen. Die natürlichen Alkaloïde wirken meistens circulärpolarisirend, eine Eigenschaft, welche allen künstlich dargestellten Basen abgeht.

Die meisten derselben haben sich als Nitrilbasen gezeigt; sie werden nämlich durch Aufnahme von 1 Aeq. Alkoholradical in Ammoniumbasen verwandelt. Die sauerstoffhaltigen Radicale dieser Basen sind meistens noch unbekannt.

Wir werden die in einzelnen Pflanzenfamilien vorkommenden Basen neben einander beschreiben.

Alkaloïde des Opiums.

409. Das Opium, das bekanntlich durch Eintrocknen des aus Einschnitten in die unreifen Früchte von *Papaver somniferum* ausfliessenden Milchsaftes gewonnen wird, enthält eine grosse Anzahl verschiedener Alkaloïde, die man nur zum Theil genauer kennt. Die bekannteren dieser Basen sind:

Morphin	$C_{34}H_{19}NO_6$
Codeïn	$C_{36}H_{21}NO_6$
Narcotin	$C_{46}H_{25}NO_{14}$
Papaverin	$C_{40}H_{21}NO_8$
Thebaïn	$C_{38}H_{21}NO_6$
Narceïn	$C_{46}H_{29}NO_{18}$.

Am wichtigsten von allen diesen ist das

Morphin: $C_{34}H_{19}NO_6 + 2HO$.

410. Um es darzustellen kocht man das Opium mit Wasser aus, wobei das Morphin in Verbindung mit Mekonsäure und anderen Säuren sich löst; man setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, filtrirt von dem Niederschlag ab, und setzt zu der eingeengten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin abgeschieden wird. Es bildet farblose, glänzende Krystalle, die nur sehr wenig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser löslich sind. Beim Erwärmen schmilzt das Morphin, verliert 2 Aeq. Wasser, und verkohlt in stärkerer Hitze. In Alkohol ist es leicht, in Aether sehr wenig löslich. Aus seinen Lösungen in Säuren wird es durch Alkalien oder alkalische Erden gefällt; der Niederschlag ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, Ammoniak löst es dagegen nicht auf. Auf diese Eigenschaften gründet sich die Darstellung des Morphins aus dem Opium.

Das Morphin bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Das Morphin bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Mit Salpetersäure übergossen, werden sie erst roth, dann gelb gefärbt, und mit Eisenoxydlösungen geben sie eine tiefblaue Flüssigkeit.

Das chlorwasserstoffsaure Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6.HCl + 6HO$, krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser, nicht in concentrirter Salzsäure löslich sind. Mit Platinchlorid giebt das

Salz einen gelben Niederschlag, $C_{34}H_{19}NO_6 . HCl + PtCl_2$. Das schwefelsaure Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6 . HO . SO_3$, krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln mit 5 Aeq. Krystallwasser. Das Morphin hat auf den thierischen Organismus eine sehr kräftige (narcotische) Wirkung, welche im Allgemeinen mit der des Opiums übereinstimmt, so dass es jetzt in der Heilkunde statt desselben häufig angewendet wird. Bei dem Erwärmen mit Kalihydrat entwickelt das Morphin Methylamin.

Das Morphin ist eine Nitrilbase; mit Jodäthyl zusammengebracht, bildet es Krystalle von Aethylmorphinjodid, $C_{38}H_{24}NO_6J$, woraus durch Silberoxyd das Aethylmorphin als eine leicht lösliche, stark alkalische Base abgeschieden wird, welche sich wie eine Ammoniumbase verhält.

Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6 + 2HO$.

411. Das Codeïn ist eine dem Morphin homologe Basis, die in geringer Menge in dem Opium enthalten ist. Sie wird durch Ammoniak aus ihren Lösungen nicht gefällt, und bleibt daher in der Opiumlösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft und das Codeïn durch Kali gefällt. Man löst es in Aether auf, woraus es beim Verdunsten in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems krystallisirt, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist in Wasser viel leichter löslich als die übrigen Alkaloïde des Opiums (in 80 Thln. bei 15° C.), und reagirt stark alkalisch. Es schmilzt bei 150° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Die Codeïnsalze sind neutral, krystallisirbar, in Wasser löslich. Durch Salpetersäure, Chlor, Brom und Cyan erleidet es ähnliche Verwandlungen wie die, welche wir beim Anilin kennen gelernt haben, und giebt folgenden abgeleiteten Basen Entstehung:

Nitrocodeïn	$C_{36}H_{20}X\ NO_6$
Bromcodeïn	$C_{36}H_{20}Br\ NO_6$
Tribromcodeïn . . .	$C_{36}H_{18}Br_3NO_6$
Chlorcodeïn	$C_{36}H_{20}Cl\ NO_6$
Dicyancodeïn	$C_{36}H_{21}Cy_2NO_6$.

Das Codeïn ist, wie das ihm homologe Morphin, eine Nitrilbase; mit Jodäthyl zusammengebracht, giebt es das Jodür der Ammoniumbase, Aethylcodeïn, $C_{40}H_{26}NO_6J$.

Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 170° C. entwickelt das Codeïn neben Ammoniak Methylamin und Trimethylamin (376.).

Das Codeïn hat als Heilmittel Anwendung gefunden.

Narcotin: $C_{46}H_{25}NO_{14}$.

412. Das Narcotin wird aus der Opiumlösung durch Ammoniak zugleich mit Morphin gefällt und durch Behandlung mit Aether, worin es sich löst, davon getrennt. Der grösste Theil des Narcotins bleibt jedoch in dem mit Wasser ausgezogenen Opium ungelöst zurück. Man behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und fällt das Narcotin aus der Lösung mit kohlensaurem Natron aus. Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die bei 170° C. schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in kochendem etwas löslich, dagegen wird es von Alkohol und von Aether in grösserer Menge aufgelöst. Die Lösungen reagiren nicht alkalisch; sie bewirken eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts. Das Narcotin ist eine schwache Basis, welche mit den Säuren krystallisirbare Salze bildet, die zum Theil schon durch Wasser zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden durch Salpetersäure nicht geröthet, ausser wenn man zugleich Schwefelsäure zusetzt. Durch Kali oder Kalk wird das Narcotin gefällt, ohne in einem Ueberschusse sich wieder aufzulösen. Es vereinigt sich auch mit Metalloxyden, z. B. mit Kali.

Die Verwandlungen des Narcotins sind von Interesse. Bei der Einwirkung eines Oxydationsmittels spaltet sich das Narcotin in einen stickstofffreien Körper und eine starke Base Cotarnin, ($C_{26}H_{13}NO_6$). Der neben dieser Base auftretende Körper wechselt je nach der Stärke der Oxydation. Zuerst entsteht:

Opianyl (Meconin) $C_{20}H_{10}O_8$, dieses geht hierauf
in Opiansäure . . $C_{20}H_{10}O_{10}$ über, welche
endlich in Hemipinsäure . $C_{20}H_{10}O_{12}$ verwandelt wird.

Erstere Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{46}H_{25}NO_{14} + 2O = C_{26}H_{13}NO_6 + C_{20}H_{10}O_8 + 2HO.$$

Zur Darstellung des Opianyls behandelt man Narcotin mit mässig verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme, fällt durch Kali das Cotarnin aus, und vermischt die concentrirte Lösung mit Alkohol, welcher Opianyl nebst Opiansäure löst. Man dampft die Lösung ein und fällt durch Salzsäure Opianyl und Opiansäure; aus der Lösung des Niederschlages in kochendem Wasser krystallisirt Opianyl zuerst aus.

Das Opianyl bildet lange, farblose, in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Kry-

stalle. Es schmilzt bei 110° C. Es verbindet sich nicht mit Metalloxyden. Das Opianyl findet sich fertig gebildet im Opium; man hat es auch Meconin genannt.

Behandelt man Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so erhält man neben Cotarnin sogleich Opiansäure, die beim Erkalten sich in Krystallen abscheidet.

Die Opiansäure bildet farblose Krystalle von schwach bitterem Geschmack und saurer Reaction. Sie schmilzt bei 140° C. und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter Zersetzung. Mit den Basen bildet sie neutrale krystallisirbare Salze von der Formel $MO \cdot C_{20} H_9 O_9$.

Die Opiansäure wird durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein oder Bleihyperoxyd weiter verändert und in Hemipinsäure, $C_{20} H_{10} O_{12}$, verwandelt. Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, von schwach saurem Geschmack. Sie schmilzt bei 180° C. und lässt sich schon in niederer Temperatur sublimiren. Mit den Basen bildet sie krystallisirbare neutrale Salze von der Formel $2MO \cdot C_{20} H_8 O_{10}$ und saure Salze, $HO \cdot MO \cdot C_{20} H_8 O_{10}$.

Das Cotarnin, $C_{26} H_{13} NO_6$, welches neben Opiansäure bei der Oxydation des Narcotins sich bildet, krystallisirt in farblosen Nadeln von bitterem Geschmack und alkalischer Reaction. Es ist in Wasser, besonders in kochendem, in Alkohol und Aether löslich. Es vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Mit Platinchlorid giebt es ein in gelbrothen Krystallen sich abscheidendes Salz, $C_{26} H_{13} NO_6 \cdot HCl + PtCl_2$, welches man auch unmittelbar aus Narcotin durch Behandlung mit Platinchlorid erhält.

Behandelt man Narcotin mit einer zur vollständigen Umwandlung in Cotarnin unzureichenden Menge von Platinchlorid, so entsteht eine andere Basis, welche man als aus gleichen Aequivalenten Narcotin und Cotarnin zusammengesetzt betrachten kann, die sich in Verbindung mit Platinchlorid abscheidet. Man hat diese Basis Narcogenin, $C_{36} H_{19} NO_{10}$, genannt, da sie durch Ammoniak in Narcotin und Cotarnin zerlegt wird

$$C_{46} H_{25} NO_{14} + C_{26} H_{13} NO_6 = 2 (C_{36} H_{19} NO_{10})$$

Das Narcotin entwickelt beim Erhitzen mit Kalikalk Propylamin (Trimethylamin?), $C_6 H_9 N$.

Alkaloïde der Chinarinde.

413. Die Rinde verschiedener Arten der Gattung Cinchona, enthalten neben einem eigenthümlichen Gerbstoff, Chinasäure und Chinaroth, mehrere Alkaloïde, von welchen besonders drei genauer bekannt sind:

Chinin . . . . $C_{40}H_{24}N_2O_4$
Cinchonin . . . $C_{40}H_{24}N_2O_2$
Chinidin . . . . $C_{36}H_{22}N_2O_2$.

Chinin: $C_{40}H_{24}N_2O_4$.

414. Das Chinin kommt am reichlichsten in der Königschinarinde vor, aus der es zum Theil durch Behandlung mit Wasser, vollständig aber durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen wird. Aus der Lösung fällt man durch kohlensaures Natron, oder durch Magnesia, die Basen aus und löst das gefällte Chinin in Aether auf. Aus der ätherischen Auflösung krystallisirt das Chinin in Verbindung mit 6 Aeq. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln. Am leichtesten erhält man die Krystalle, wenn man eine verdünnte alkoholische Auflösung von Chinin an der Luft langsam verdunsten lässt. Aus seinen Lösungen in Säuren wird das Chinin durch Ammoniak als käseartiger Niederschlag gefällt. Das Chinin löst sich in 200 Thln. kochendem Wasser, weniger in kaltem, leichter dagegen in Kalkwasser, Ammoniak oder chlorkaliumhaltigem Wasser. Es schmeckt äusserst bitter und reagirt alkalisch. Mit den Säuren vereinigt es sich in zwei Verhältnissen und bildet damit neutrale und saure Salze. Letztere besitzen eine saure Reaction und sind in Wasser sehr leicht löslich, erstere reagiren neutral und sind schwer löslich.

Die Lösung der Chininsalze färbt sich, wenn sie mit Chlorwasser und hierauf mit Ammoniak versetzt wird, grün (Reaction auf Chinin).

Das wichtigste Chininsalz, welches in grosser Menge verbraucht wird, ist das neutrale schwefelsaure Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HO . SO_3 + 7\,HO$. Es krystallisirt in langen strahlenförmig gestellten glänzenden Nadeln, die an der Luft schnell 5 Aeq. Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. In kaltem Wasser ist es schwer, in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Das saure schwefelsaure Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2\,HO . 2\,SO_3$, krystallisirt aus einer überschüssige Säure enthaltenden

Lösung in durchsichtigen farblosen vierseitigen Prismen. Nach dem Trocknen bei 100° C. hat es die Eigenschaft erhalten, im Dunkeln einige Zeit zu leuchten.

Die Lösung dieses Salzes zeigt einen blauen Schiller (Fluorescenz).

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodtinctur, so scheiden sich dünne Krystallblättchen ab, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Die Krystalle sind metallisch grün, wie die Flügeldecken der Canthariden; ihre Zusammensetzung ist:

$$C_{40}H_{24}N_2O_4 . J_2 . 2(HO . SO_3) + 10\,HO.$$

Chlorwasserstoffsaures Chinin, neutrales, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HCl$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln.

Das saure Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2\,HCl$, ist sehr leicht löslich und krystallisirt schwierig. Mit Platinchlorid giebt es einen gelben flockigen Niederschlag, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2\,HCl + 2\,PtCl_2$, der allmälig krystallisirt und in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

Das Chinin ist eine Nitrilbase. Es vereinigt sich mit Jodäthyl (sowie mit Jodmethyl) zu Aethylchininjodid, $C_{44}H_{29}N_2O_4J$, welches durch Kali nicht zersetzt wird. Das durch Silberoxyd frei gemachte Aethylchinin ist eine leicht lösliche, stark alkalische Base (Ammoniumbase).

415. Chinoïdin (Chinicin). Wenn man eine Chininlösung mit concentrirten Säuren erwärmt, so verliert das Chinin die Eigenschaft zu krystallisiren. Alkalien fällen eine harzähnliche Masse, die man in den Chininfabriken aus der Mutterlauge des Chinins durch Alkalien niederschlägt (wobei indessen noch andere Stoffe mit abgeschieden werden) und unter dem Namen Chinoïdin in den Handel bringt. Löst man das Chinoïdin in Aether auf, so erlangt es wieder die Fähigkeit zu krystallisiren, doch enthält es für sich und in seinen Salzen weniger Krystallwasser als das gewöhnliche Chinin. Man hat es daher unter dem Namen β Chinin von dem gewöhnlichen Chinin unterschieden.

416. Das Chinin hat eine ausgezeichnete Wirkung auf den Organismus, und wirkt namentlich fiebervertreibend. Das Chinoïdin oder das β Chinin zeigt dieselbe Wirkung.

Die Lösung von Chinin dreht bei gewöhnlicher Temperatur die Polarisationsebene nach links; das β Chinin dreht die Polarisationsebene rechts.

Erhitzt man Chinin mit concentrirter Kalilauge, so verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen Chinolin und homologe Basen (402.).

Cinchonin: $C_{40}H_{24}N_2O_2$.

417. In den grauen Chinarinden findet sich neben Chinin eine grössere Menge von Cinchonin, welche man, mit Chinin gemengt, aus dem schwefelsauren Auszug der Rinde durch Magnesia fällt und durch Behandlung mit Aether von Chinin frei erhält. Das Cinchonin ist in kochendem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, gar nicht in Aether. Es krystallisirt in kleinen vierseitigen Säulen, schmeckt sehr bitter und bläut rothes Lackmuspapier. Es schmilzt bei 165° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt (rechts) circulärpolarisirend. Bei der Destillation mit Kalihydrat erhält man Chinolinbasen (402.). Es wirkt weniger fieberwidrig als Chinin. Mit Säuren vereinigt sich das Cinchonin wie das Chinin in zwei Verhältnissen zu neutralen und sauren Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter als diese löslich sind. Man kennt z. B. zwei schwefelsaure Salze: $C_{40}H_{24}N_2O_2 . HO . SO_3 + 2\,HO$ und $C_{40}H_{24}N_2O_2 + 2\,(HO . SO_3) + 6\,HO$.

Mit Chlor und mit Brom behandelt giebt das Cinchonin Substitutionsproducte, welche noch den Charakter von Basen besitzen.

Das Cinchonin ist, wie das Chinin, eine Nitrilbase; mit Jodäthyl (oder Jodmethyl) vereinigt es sich zu dem Jodid einer Ammoniumbase. Trotz der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des Chinins und Cinchonins kennt man den Zusammenhang beider Basen nicht genauer, und man kann dieselben nicht in einander umwandeln.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 120 bis 130° C. verwandelt das Cinchonin sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine amorphe, harzartige Base, Cinchonicin genannt.

Chinidin: $C_{36}H_{22}N_2O_2$.

418. In einer im Handel vorkommenden Chinarinde (*China Bogota*) hat man neben Chinin eine eigenthümliche Base gefunden, welche in Aether sehr schwer löslich (in 123 Thln.), in Weingeist dagegen ziemlich leicht löslich ist (in 12 Thln. bei 17° C.).

Das Chinidin krystallisirt in grossen glasglänzenden, harten

Säulen, schmilzt bei dem Erhitzen auf 175° C., und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung eines bittermandelartigen Geruchs.

Die Chinidinsalze sind in Wasser leichter als die Chininsalze löslich, sowie auch in Alkohol, nicht in Aether. Sie sind entweder sauer, wie z. B. das chlorwasserstoffsaure Chinidin, $C_{36}H_{22}N_2O_2 . 2HCl + 2HO$, welches in grossen Krystallen anschiesst, und mit Platinchlorid das Doppelsalz $C_{36}H_{22}N_2O_2 . 2HCl + 2PtCl_2 + 4HO$, bildet, oder neutral, wie z. B. das schwefelsaure Salz, $C_{36}H_{22}N_2O_2 . HO . SO_3$.

Alkaloïde der Strychnosarten.

419. Die Früchte und andere Theile der Strychnosarten, wie z. B. die Krähenaugen (Früchte von *Strychnos nux vomica*), die Ignatiusbohnen, das Holz von *Strychnos colubrina*, sowie wahrscheinlich auch das Pfeilgift der Ostindier (*Upas*) enthalten zwei Alkoloïde, Strychnin und Brucin, in verschiedenem Verhältniss gemengt.

Strychnin: $C_{42}H_{22}N_2O_4$.

420. Das Strychnin kommt am reichlichsten in den Ignatiusbohnen vor, doch lässt es sich auch aus den Krähenaugen darstellen. Dieselben werden zuerst mit Alkohol gekocht, hierauf gepulvert und mit kochendem Alkohol behandelt, worin Strychnin und Brucin sich lösen. Man fällt aus der Lösung durch essigsaures Bleioxyd Farbstoff und andere Beimengungen, und hierauf die Base durch Zusatz von Magnesia. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol behandelt, welcher das Brucin auflöst und das Strychnin hinterlässt, welches, in kochendem Weingeist gelöst, beim Erkalten krystallisirt. Das Strychnin bildet farblose vierseitige Säulen, die selbst in kochendem Wasser fast unlöslich sind; auch wasserfreier Alkohol löst es nicht auf. Die alkoholische Lösung wirkt links-circulärpolarisirend. Es schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es schön violettblau gefärbt. Mit Schwefelcyankalium versetzt, scheidet es sternförmig gruppirte Krystalle von schwefelcyanwasserstoffsaurem Strychnin ab. Das Strychnin ist ein furchtbares Gift, welches schon in verhältnissmässig geringer Menge Starrkrampf bewirkt, in noch kleineren

Dosen aber Anwendung als Heilmittel gefunden hat. Mit 1 Aeq. Säure vereinigt es sich zu neutralen, krystallisirbaren Salzen.

Das Strychnin ist eine Nitrilbase; mit 1 Aeq. Aethyljodür oder Amyljodür erhält man Jodide der Ammoniumbasen Aethylstrychnin oder Amylstrychnin, welche in Wasser leicht löslich und stark alkalisch sind.

Brucin: $C_{46}H_{26}N_2O_8$.

421. Das Brucin krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen in Verbindung mit 8 Aeq. Wasser. Es löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether auf, schmeckt intensiv bitter und bildet mit den Säuren krystallinische Salze, welche 1 Aeq. Säure enthalten. Es wirkt links-circulärpolarisirend. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt; versetzt man die rothe Lösung mit Zinnchlorür, so entsteht ein violetter Niederschlag. Wendet man hierbei concentrirte Salpetersäure an, so entwickelt sich salpeterigsaures Methyloxyd, $C_2H_3O.NO_3$; auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbe Krystalle von Cacotelin, $C_{40}H_{22}X_2N_2O_{10}$ aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Diese Zersetzung erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{46}H_{26}N_2O_8 + 5(HO.NO_5) = C_{40}H_{22}N_4O_{18} + C_2H_3O.NO_3 + C_4H_2O_8 + 2NO_2 + 4HO.$$

Bei dem Erwärmen mit Schwefelsäure und Braunstein entwickelt das Brucin Methyl-Alkohol. Es wirkt auf den Organismus ähnlich wie Strychnin, doch weniger heftig.

Das Cacotelin ist eine schwache (Nitro-) Base, deren gelbgefärbte Salze schon durch Wasser zerlegt werden.

Das Brucin ist eine Nitrilbase; mit Jodäthyl vereinigt es sich zu Aethylbrucinjodid, $C_{50}H_{31}N_2O_8J$, woraus Silberoxyd die Ammoniumbase Aethylbrucin, $C_{50}H_{31}N_2O_9 + HO$, abscheidet.

Alkaloïde der Solaneen.

Solanin.

422. In vielen Pflanzen der Gattung Solanum, z. B. in den Beeren von *Solanum nigrum*, sowie namentlich auch in den Beeren und Keimen der Kartoffeln kommt das Solanin vor. Zu seiner Darstellung wendet man zweckmässig die im Frühjahr aus den im Keller gelagerten Kartoffeln hervorschiessenden Keime

an, zieht diese mit verdünnter Salzsäure aus und fällt die eingeengte Lösung von Solanin mit Kalk. Das gefällte Solanin wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die mikroskopischen Krystalle sind farblos, von bitterem kratzendem Geschmack. Es löst sich nur schwer in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte auf. Mit Platinchlorid bildet es ein lösliches Doppelsalz. Es ist giftig. Seine Zusammensetzung ist nicht bestimmt bekannt.

Atropin: $C_{34}H_{23}NO_6$.

423. Dieses Alkaloïd ist in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*), sowie in dem Stechapfel, *Datura Stramonium* (worin man früher ein eigenthümliches Alkaloïd Daturin annahm), enthalten. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, schmeckt äusserst bitter und scharf, und erweitert, in die Augen gebracht, die Pupille ausnehmend stark. Die Salze desselben krystallisiren nicht oder schwierig. Es ist sehr giftig, geht aber unverändert in den Harn über.

Einzeln stehende Alkaloïde.

Caffeïn: $C_{16}H_{10}N_4O_4$.

424. Das in dem Caffee enthaltene Alkaloïd kommt gleichfalls in dem Thee vor, weshalb man es auch Theïn genannt hat. Man hat es noch in mehreren anderen Pflanzen gefunden, z. B. in den Blättern von *Ilex paraguayensis* (Paraguay-Thee) und in den Früchten von *Paullinia sorbilis* (Guarana). Der Thee enthält bis zu 6 Proc., der Caffee höchstens ½ Proc. Es lässt sich am leichtesten aus dem Thee darstellen, indem man seinen wässerigen Auszug mit Bleiessig fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und eindampft.

Es krystallisirt in feinen seideartigen Nadeln, die bei 177° C. schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. In der Kälte ist es in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften und seine Salze werden durch Wasser zersetzt. Das Platindoppelsalz des Caffeïns ist körnig krystallinisch und besitzt die Formel, $C_{16}H_{10}N_4O_4 \cdot HCl + PtCl_2$. Das Caffeïn bildet ferner noch mit salpetersaurem Silberoxyd und Einfach-Chlorquecksilber schwer lösliche Verbindungen.

Das Caffeïn liefert beim Erhitzen mit Kalihydrat Methylamin. Mit wässerigem Chlor oder Salpetersäure behandelt, wird

es unter Bildung von Methylamin und Blausäure (welche indessen durch das Chlor eine weitere Veränderung erleidet) in Amalinsäure, $C_{12}H_6N_2O_8$, verwandelt:

$$C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2HO + 2O = C_2H_5N + C_2NH + C_{12}H_6N_2O_8.$$

Die Amalinsäure bildet farblose Krystalle, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind, und mit den fixen Alkalien oder Baryt veilchenblau sich färben, welche Farbe beim Erwärmen verschwindet. Sie färbt die Haut roth. In Berührung mit Luft und Ammoniak wird sie violett, und durch Behandlung mit Wasser erhält man zinnoberrothe vierseitige Prismen. Durch längere Behandlung mit Chlor wird die Amalinsäure wieder zerstört und in Cholestrophan, $C_{10}H_6N_2O_6$, übergeführt, das in breiten silberglänzenden Blättern krystallisirt und schon bei 100° C. sublimirbar ist:

$$C_{12}H_6N_2O_8 + 2O = C_{10}H_6N_2O_6 + 2CO_2.$$

Diese Verbindungen zeigen mit gewissen Zersetzungsproducten der Harnsäure (619.) einige Aehnlichkeit.

Das Caffeïn bewirkt, innerlich genommen, Zittern und Herzklopfen.

Theobromin: $C_{14}H_8N_4O_4$.

425. Das in den Kakaobohnen (von *Theobroma Cacao*) enthaltene Alkaloïd ist dem Thein homolog und wird ähnlich wie dieses dargestellt. Man erhält es als ein krystallinisches Pulver, das selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich ist, und noch schwieriger von Alkohol und Aether gelöst wird. Es reagirt neutral und bildet mit den Säuren krystallinische Salze. Es lässt sich sublimiren, und gleicht auch sonst in seinem Verhalten dem Theïn; wie dieses liefert es bei der Behandlung mit Kali Methylamin. Gegen Chlor verhält es sich ähnlich wie das Caffeïn.

Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9$.

426. Dieses sehr schwach basische Alkaloïd, welches in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, sowie auch in der Columbowurzel sich findet, krystallisirt in gelben Nadeln mit 12 Aeq. Krystallwasser. Es schmilzt bei 120° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ist in Wasser löslich. Die Salze desselben sind gelb gefärbt, krystallisiren leicht, und werden aus ihren Lösungen durch einen Ueberschuss von Säuren gefällt.

Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Flocken von der Formel $C_{42}H_{18}NO_9 . HCl + PtCl_2$.

Piperin: $C_{68}H_{38}N_2O_{12}$.

427. Das Piperin findet sich in den Pfefferarten, woraus es durch Auskochen mit Alkohol, Eindampfen unter Zusatz von Kalk und abermaliges Auflösen in Weingeist dargestellt wird. Es krystallisirt in farblosen Säulen, ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 100° C. und löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether auf. Es reagirt neutral und vereinigt sich nur schwierig mit den Säuren, doch kennt man ein Platindoppelsalz desselben, wodurch die basische Natur des Piperins erwiesen ist. Beim Erhitzen von Piperin mit Natronkalk auf 160° C. entweicht eine flüchtige organische Base (Piperidin) und im Rückstande findet sich eine stickstoffhaltige harzartige Säure.

Das Piperidin, $C_{10}H_{11}N$, ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei 106° C. siedet. Es reagirt stark alkalisch und giebt mit den Säuren neutrale, leicht krystallisirbare Salze. Das Piperidin ist eine Imidbase, da es durch Behandlung mit Jodäthyl erst in eine flüchtige Base, Aethylpiperidin, $C_{14}H_{16}N$, verwandelt wird, welche bei abermaliger Einwirkung von Jodäthyl die nicht flüchtige Ammoniumbase, Diäthylpiperidin, $C_{18}H_{21}NO_2$, liefert.

Veratrin: $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$.

428. Diese durch ihr hohes Aequivalent ausgezeichnete Base findet sich in den Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) und der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*). Sie wird aus den Samen durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, durch Kalk aus der Lösung gefällt, und durch wiederholtes Auflösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak, endlich durch Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten.

Das Veratrin krystallisirt in farblosen, an der Luft verwitternden Prismen, die nicht in kochendem Wasser, aber in Weingeist und Aether löslich sind. Es ist sehr giftig; in geringer Menge in die Nase gebracht, erregt es heftiges Niesen.

Es vereinigt sich mit 1 Aeq. Säure zu neutralen, häufig krystallisirenden Salzen.

Furfurin: $C_{30}H_{12}N_2O_6$.

429. Das Furfurin ist eine von den wenigen sauerstoffhaltigen Basen, die man künstlich dargestellt hat. Es entsteht aus dem

Furfuramid (589.) bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge; dieses löst sich nämlich beim Kochen auf, und bei dem Erkalten krystallisirt Furfurin aus. Das Furfuramid erleidet hierbei keine Aenderung in der Zusammensetzung, sondern nur eine isomere Umwandlung. Das Furfurin krystallisirt in seideglänzenden farblosen Nadeln, die bei 100° C. schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in Wasser besonders in der Kälte. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze. Es ist giftig. Es scheint eine Nitrilbase zu sein, da es nur einmal 1 Aeq. Jodäthyl aufzunehmen im Stande ist.

Ammelin: $C_6H_5N_5O_2$.

430. Diese neben Melamin (405.) bei der Behandlung von Melam mit Kali entstehende Base scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure aus der alkalischen Lösung ab. Es ist ein glänzend weisses Pulver, das in Weingeist, Aether und Wasser unlöslich ist, in Säuren und Alkalien aber sich löst. Beim Abdampfen der sauren Lösung krystallisiren die Ammelinsalze, welche aber schon durch Wasser zersetzt werden.

Glycocoll, Alanin, Leucin.

431. Diese drei Verbindungen bilden eine eigene homologe Gruppe. Es ist nämlich:

Glycocoll	$C_4H_5NO_4$
Alanin	$C_6H_7NO_4$
Leucin	$C_{12}H_{13}NO_4$.

Eine vierte homologe Base, $C_{10}H_{11}NO_4$, hat man in der Bauchspeicheldrüse gefunden.

Sie sind sämmtlich sehr schwache Basen ohne Reaction auf Pflanzenfarben, welche indessen mit den Säuren sich zu krystallisirbaren, sauer reagirenden Salzen vereinigen. Sie verbinden sich auch mit Metalloxyden, besonders mit Bleioxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd, sowie auch mit Salzen, besonders mit salpetersauren. Mit salpeteriger Säure zerlegen sie sich leicht, das Glycocoll z. B. nach der Gleichung:

$$2(C_4H_5NO_4) + 2NO_3 = C_8H_8O_{12} + 2HO + 4N,$$

und geben dabei die homologen Säuren (213.):

Glycolsäure	$C_8H_8O_{12}$
Milchsäure	$C_{12}H_{12}O_{12}$
und Leucinsäure	$C_{24}H_{24}O_{12}$.

Glycocoll: $C_4H_5NO_4$, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

432. Das Glycocoll (Glycolin) wird aus verschiedenen thierischen Stoffen durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien erhalten, z. B. aus Leim, Hippursäure Salicylursäure und Cholsäure. Die Entstehung desselben aus Hippursäure geschieht nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}}.$$

Am besten stellt man es aus der Hippursäure (476.) dar. Man kocht diese mit concentrirter Salzsäure einige Stunden lang, dampft die Lösung fast bis zur Trockne ein, löst den Rückstand in kaltem Wasser, wobei die meiste Benzoësäure zurückbleibt, und scheidet die gelöste Chlorwasserstoffsäure durch Bleioxydhydrat ab. Aus der filtrirten Lösung fällt man das Blei durch Schwefelwasserstoff, worauf beim Eindampfen das Glycocoll in harten durchsichtigen Krystallen erhalten wird. Es hat einen süssen Geschmack, weshalb es früher Leimzucker genannt wurde. Es ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, fast unlöslich in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu sublimiren.

Das Glycocoll verbindet sich mit den Säuren in verschiedenen Verhältnissen. Das schwefelsaure Glycocoll, $C_4H_5NO_4 . HO . SO_3$, wird nur schwierig in Krystallen erhalten. Durch Zusatz von Alkohol zu der schwefelsauren Lösung des Glycocolls wird stets ein Salz in rechtwinkeligen Prismen von der Formel $3\,(C_4H_5NO_4) . 2\,(HO . SO_3)$ gefällt.

Das Glycocoll vereinigt sich mit der Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Verhältnissen; bei einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure bildet sich stets das Salz von der Formel: $C_4H_5NO_4 . HCl$, das in langen farblosen Prismen krystallisirt und in Wasser, sowie in Weingeist sehr leicht löslich ist.

Eine wässerige Lösung von Glycocoll löst viele Metalloxyde auf, indem es mit ihnen salzartige Verbindungen bildet, die beim Abdampfen in Krystallen erhalten werden. Das durch Kochen mit Kupferoxyd dargestellte Glycocoll-Kupferoxyd, $C_4H_4NO_3 . CuO + HO$, krystallisirt in tiefblauen Nadeln, die in Alkohol unlöslich sind. Sie verlieren bei 100° C. 1 Aeq. Krystallwasser. Die Silberoxydverbindung, die man in farblosen Krystallen

erhält, hat die Formel: $C_4H_4NO_3 . AgO = C_4H_3O_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ Ag \end{matrix} \right\} N$. Selbst mit Kali vereinigt sich das Glycocoll zu leicht zerfliesslichen Krystallen.

Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen krystallisiren leicht. Das glycocoll-salpetersaure Kali, $C_4H_4NO_3 + KO . NO_5$, und das glycocoll-salpetersaure Silberoxyd, $C_4H_4NO_3 + AgO . NO_5$, bilden farblose Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind.

Alanin: $C_6H_7NO_4$.

433. Diese Base wurde noch nicht in der Natur gefunden, sondern künstlich aus Aldehyd und Blausäure erzeugt, $C_4H_4O_2 + C_2NH + 2HO = C_6H_7NO_4$. Kocht man nämlich eine Mischung von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure mit verdünnter Salzsäure und dampft die Lösung ein, so krystallisirt Salmiak und salzsaures Alanin, welches letztere in Alkohol sich löst und durch Behandlung mit Bleioxydhydrat von der Salzsäure getrennt wird. Die Lösung enthält Alanin mit Bleioxyd verbunden; sie wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und liefert beim Eindampfen perlmutterglänzende rhombische Säulen, die in Wasser leicht, wenig in Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Sie schmecken süss und reagiren neutral. Bei dem Erhitzen sublimiren sie zum Theil unzersetzt.

Das Alanin bildet mit den Säuren in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Auch mit den Metalloxyden vereinigt es sich genau wie das Glycocoll, sowie auch mit salpetersaurem Silberoxyd. Mit salpeteriger Säure behandelt, verwandelt es sich leicht unter Entwickelung von Stickstoff in Milchsäure:

$$2(C_6H_7NO_4) + 2NO_3 = C_{12}H_{12}O_{12} + 4N + 2HO.$$

Es ist dies ein Beispiel der Bildung organischer Stoffe von höherem Aequivalent aus solchen von niederem Äequivalent.

Leucin: $C_{12}H_{13}NO_4$.

434. Das Leucin wurde zuerst im faulen Käse gefunden, und daher Käseoxyd genannt, später wurde es in verschiedenen Theilen des thierischen Organismus entdeckt. Es bildet sich nämlich bei der Zersetzung der thierischen eiweissartigen Stoffe und des Leims, Horns, der Wolle u. s. w., sowohl durch Fäulniss, als auch bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien.

Man erhält es auch, entsprechend der Bildungsweise des Alanins, aus einer Mischung von Valeraldehyd-Ammoniak und Blausäure beim Eindampfen mit Salzsäure: $C_{10}H_{10}O_2 + C_2NH + 2HO = C_{12}H_{13}NO_4$. Es krystallisirt in weissen glänzenden Schüppchen, die sich fettig anfühlen und von Wasser nur schwierig benetzt werden. Es schmilzt beim Erhitzen über 100° C. und lässt sich unzersetzt sublimiren. In Wasser ist es schwer löslich, schwieriger noch in Alkohol, nicht in Aether. Es verbindet sich mit Säuren, z. B. Salpetersäure, $C_{12}H_{13}NO_4 . HO . NO_5$, sowie mit Basen, z. B. mit Bleioxyd und mit Salzen, namentlich salpetersauren Salzen.

Das Leucin liefert bei der Behandlung mit salpeteriger Säure die der Milchsäure homologe Leucinsäure, $C_{24}H_{24}O_{12}$. Mit Kalihydrat erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Valeriansäure, $C_{12}H_{13}NO_4 + 2KO = KO . C_{10}H_9O_3 + K . C_2N + 2H + 2HO$. Mit Bleihyperoxyd oxydirt es sich so, dass ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verbrennt, während ein sauerstofffreier Körper (Valeronitril, $C_{10}H_9N$) gleichzeitig frei wird. Diese Oxydation, welche das Eigenthümliche hat, dass das Hauptproduct derselben ein sauerstofffreier Körper ist, gleicht in dieser Beziehung der Oxydation der Valeriansäure im Kreise des galvanischen Stroms. Die Zersetzung des Leucins durch den Sauerstoff des Bleihyperoxyds geschieht nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{13}NO_4 + 4O = C_{10}H_9N + 2CO_2 + 4HO.$$

Kreatin und Kreatinin.

435. Das Kreatin ist ein nie fehlender Bestandtheil des Fleisches aller Wirbelthiere, aus dem es durch Behandlung mit kaltem Wasser ausgezogen wird. Um es von vielen anderen beigemengten Stoffen zu trennen, erhitzt man den wässerigen Auszug des Muskelfleisches zum Kochen, filtrirt von dem gerinnenden Albumin ab, und fällt durch Zusatz von Barytwasser alle Phosphorsäure aus, worauf das eingedampfte Filtrat beim Erkalten Krystalle von Kreatin abscheidet, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt.

436. Das Kreatin, $C_8H_9N_3O_4 + 2HO$, krystallisirt in wasserhellen, glänzenden, schief rhombischen Säulen, die bei 100° C. unter Verlust von 2 Aeq. Krystallwasser undurchsichtig und weiss werden. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (in 74 Thln.), in kochendem löst es sich dagegen reichlich, nicht in

wasserfreiem Alkohol oder Aether. Es vereinigt sich mit Säuren zu leicht löslichen, sauer reagirenden Salzen, welche man durch Verdunsten der Lösung des Kreatins in Säuren in niederer Temperatur krystallisirt erhält. Das salpetersaure Kreatin, $C_8H_9N_3O_4 . HO . NO_5$, krystallisirt in grossen, kurzen Prismen. Löst man Kreatin aber in Säuren auf und erhitzt die Lösung, so verwandelt es sich unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser in Kreatinin: $C_8H_9N_3O_4 = C_8H_7N_3O_2 + 2HO$.

Beim Kochen mit Barythydrat und Wasser spaltet sich das Kreatin in Sarkosin (438.) und Harnstoff.

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd entsteht unter Abscheidung von Quecksilber und Entwickelung von Kohlensäure oxalsaures Methyluramin:

$$2(C_8H_9N_3O_4) + 10HgO = 2(C_4H_7N_3) . C_4H_2O_8 + 4CO_2 + 2HO + 10Hg.$$

Auch beim Erwärmen von Kreatin mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure erhält man Methyluramin (439.). Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt das Kreatin neben Ammoniak auch Methylamin.

437. Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2$. Das Kreatinin lässt sich durch Behandlung des Kreatins mit Säuren darstellen und findet sich fertig gebildet in dem Harn, sowie in geringer Menge in dem Muskelfleisch. Aus dem Harn gewinnt man es in folgender Weise: Man fällt aus frischem Harn (am besten Menschenharn) durch Zusatz von Chlorcalcium und Kalk alle Phosphorsäure, engt ihn hierauf ein und setzt eine concentrirte Lösung von Chlorzink zu, wodurch Kreatinin-Chlorzink entsteht, welches sich allmälig abscheidet. Beim Kochen mit viel Wasser löst sich das Kreatinin-Chlorzink auf, und beim Erkalten krystallisirt es wieder aus.

Das Kreatinin-Chlorzink kann man durch Kochen mit Bleioxyd von Chlorzink befreien, worauf die Lösung beim Eindampfen ein Gemenge von Kreatinin und Kreatin hinterlässt, woraus man das Kreatinin durch Kochen mit Alkohol auszieht.

Leichter gewinnt man das Kreatinin aus dem Kreatin; man dampft dieses mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ein, wobei schwefelsaures Kreatinin hinterbleibt, aus dem man durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt die Schwefelsäure abscheidet.

Das Kreatinin bildet farblose schief rhombische Säulen; es ist in Wasser leicht löslich, reagirt alkalisch und vereinigt sich mit den Säuren zu krystallisirbaren, meist löslichen Salzen. Mit

Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in morgenrothen, durchsichtigen Säulen krystallisirendes Doppelsalz, $C_8H_7N_3O_2 . HCl + PtCl_2$, welches in Wasser, schwieriger in Weingeist löslich ist.

Das Kreatinin-Chlorzink, $C_8H_7N_3O_2 + ZnCl$, welches in feinen zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirt, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Weingeist unlöslich, weshalb es als ein gutes Mittel zur Trennung des Kreatinins von anderen Stoffen dient.

Bei der Zersetzung des Kreatinin-Chlorzinks mit Schwefelammonium wird stets ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser wieder in Kreatin verwandelt. Auch in wässeriger Lösung, besonders in unreiner, verwandelt sich das Kreatinin beim Stehen allmälig in Kreatin, welches auskrystallisirt.

Sarkosin: $C_6H_7NO_4$.

438. Wenn man Kreatin mit starkem Barytwasser kocht, so entweicht allmälig Ammoniak und es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder, während die Flüssigkeit eine neue Basis, Sarkosin genannt, gelöst enthält, die man nach dem Ausfällen des Baryts mit Kohlensäure durch Eindampfen in farblosen, rhombischen Säulen krystallisirt erhält. Das Kreatin zerlegt sich hierbei unter Aufnahme von Wasser in Sarkosin und Harnstoff, welcher letztere weiter in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:

$$C_8H_9N_3O_4 + 2HO = C_6H_7NO_4 + C_2H_4N_2O_2.$$

Das Sarkosin (isomer mit Alanin [433.]) ist sehr leicht in Wasser, schwierig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Es besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben, schmeckt süsslich scharf; es beginnt schon bei 100° C. zu sublimiren, schmilzt aber erst in höherer Temperatur. Mit den Säuren bildet es sauer reagirende, sehr leicht lösliche Salze; mit Zweifach-Chlorplatin ein in grossen honiggelben Octaëdern krystallisirendes Salz:

$$C_6H_7NO_4 . HCl + PtCl_2 + 2HO.$$

Methyluramin: $C_4H_7N_3$.

439. Es ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins (436.) beim Behandeln mit Quecksilberoxyd, oder mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure. In ersterem Falle krystallisirt oxalsaures Methyluramin beim Erkalten, woraus man durch Zusatz von Kalkmilch die Oxalsäure abscheidet. Beim Verdunsten hinterbleibt das Methyluramin als schwierig krystallisirende farblose Masse, von stark

alkalischer Reaction. Mit den Säuren bildet es krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kali liefert es neben Ammoniak auch Methylamin.

Harnstoff und dessen Homologe.

Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2$.

440. Der Harnstoff findet sich im Harn aller Thiere, sowie auch in anderen thierischen Flüssigkeiten, wie im Blut, im Fruchtwasser, in der Glasfeuchtigkeit des Auges; er lässt sich aber auch künstlich darstellen durch Zusammenbringen von Cyansäure und Ammoniak, wobei das anfänglich gebildete cyansaure Ammoniumoxyd, $NH_4O \cdot CNO$, sich bald, besonders beim gelinden Erwärmen, in den isomeren Harnstoff umsetzt. Der Harnstoff entsteht ferner bei dem Erhitzen von Kohlensäure-Aether (oder Urethan) mit wässerigem Ammoniak auf 150° C. (neben Alkohol):

$$2C_4H_5O \cdot 2CO_2 + 2NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + 2C_4H_6O_2,$$

sowie unter gewissen Umständen bei der Einwirkung der Chlorkohlensäure auf Ammoniak (neben Salmiak):

$$C_2O_2Cl_2 + 4NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + 2NH_4Cl.$$

Aus Kreatin und Allantoïn entsteht er durch die Einwirkung der Alkalien, aus Harnsäure und den albuminartigen Körpern durch Oxydation, sowie auf mehreren anderen Wegen. Am leichtesten stellt man Harnstoff dar, wenn man cyansaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak in wässeriger Lösung vermischt, die Lösung eindampft und aus dem Rückstande, welcher aus schwefelsaurem Kali und Harnstoff besteht, letzteren mit Weingeist auszieht. Aus dem Menschenharn lässt sich der Harnstoff ebenfalls leicht gewinnen. Der im Wasserbade eingeengte Harn wird mit Salpetersäure versetzt, worauf die ganze Masse zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Man lässt die Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, krystallisirt den salpetersauren Harnstoff aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle um (welche den Farbstoff aufnimmt) und zersetzt denselben durch kohlensauren Baryt, wobei die Salpetersäure sich mit dem Baryt vereinigt und der Harnstoff frei wird, den man aus dem eingedampften Rückstand mit Alkohol auszieht.

Der Harnstoff krystallisirt in langen farblosen Prismen von 1,45 specif. Gewicht, die geruchlos sind und wie Salpeter schmecken. Bei 120° C. schmilzt er und zersetzt sich in höherer Tem-

peratur unter Entwickelung von Ammoniak. In Wasser ist er äusserst leicht löslich; er löst sich in 5 Thln. kaltem Alkohol, leichter noch in warmem; in Aether ist er fast unlöslich. Die Lösungen reagiren neutral.

Der Harnstoff vereinigt sich wie das Glycocoll mit Säuren, mit Metalloxyden, sowie mit Salzen.

Salpetersaurer Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2 . HO . NO_5$, scheidet sich aus Harnstofflösungen auf Zusatz von Salpetersäure in weissen glänzenden Schuppen ab, die in Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Salpetersäure aber sehr schwer löslich sind. Beim Erhitzen auf 150° C. zersetzt er sich plötzlich unter heftiger Gasentwickelung.

Oxalsaurer Harnstoff: $2(C_2H_4N_2O_2 . HO)\ C_4O_6 + 4HO$. Der Harnstoff wird aus seinen Lösungen ebenso durch Oxalsäure wie durch Salpetersäure in dünnen, langen Blättern gefällt, die schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich sind.

Die meisten anderen Salze des Harnstoffs sind in Wasser leicht löslich.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2 + AgO . NO_5$, scheidet sich in grossen rhombischen Prismen beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd ab.

In ähnlicher Weise vereinigt sich der Harnstoff mit salpetersaurem Natron, Kalk, Magnesia u. s. w.

Die Verbindung von Harnstoff und Chlornatrium, $C_2H_4N_2O_2 + NaCl + 2HO$, scheidet sich in glänzenden rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz ab. Dasselbe Salz erhält man in grossen gefärbten Krystallen durch Abdampfen von Menschenharn. Die Anwesenheit einer kleinen Menge von Harnstoff in Kochsalzlösung bewirkt, dass das beim Verdunsten sich abscheidende Kochsalz in Octaëdern krystallisirt.

Setzt man zu einer mit Kali alkalisch gemachten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein blendend weisser, fast unlöslicher Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd: $4HgO . C_2H_4N_2O_2$. Wendet man dagegen eine Lösung von Einfach-Chlorquecksilber an, so ist der Niederschlag sandig, körnig und gelb gefärbt. Seine Formel ist:

$$3\,HgO . C_2H_4N_2O_2.$$

Feuchtes Silberoxyd verwandelt sich in einer Harnstofflösung in eine graue, krystallinische Masse von Harnstoff-Silberoxyd: $3AgO . C_2H_4N_2O_2$.

Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein schneeweisser, flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt. Man erhält

entweder $C_2H_4N_2O_2 . 4\,HgO . NO_5$
oder $C_2H_4N_2O_2 . 3\,HgO . NO_5$
oder $C_2H_4N_2O_2 . 2\,HgO . NO_5$.

Durch Messen der Menge einer bestimmten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche zur Ausfällung des Harnstoffs erforderlich ist, kann man leicht die Menge des in einer Lösung enthaltenen Harnstoffs bestimmen.

Man fügt eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd so lange tropfenweise zu der verdünnten Harnstofflösung, bis eine herausgenommene Probe durch kohlensaures Natron gelb gefällt wird. Die Verbindung von Harnstoff mit Quecksilberoxyd und Salpetersäure, $C_2H_4N_2O_2 + 4\,HgO + NO_5$, welche sich aus verdünnten Lösungen niederschlägt, ist weiss und wird durch kohlensaures Natron nicht verändert, während überschüssig zugesetzte Quecksilberoxydlösung sich durch gelbe Färbung mittelst kohlensauren Natrons zu erkennen giebt. Indem man zuerst mit einer gewogenen Menge reinen Harnstoffs die Probe vornimmt, bestimmt man die der Quecksilberlösung entsprechende Menge von Harnstoff. Bei der Anwendung von Harn muss die Phosphorsäure erst durch eine Mischung von Barythydrat und salpetersaurem Baryt ausgefällt werden.

Die Constitution des Harnstoffs lässt sich durch die Formel $\left.\begin{matrix} NH_2 . C_2O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ versinnlichen (das Radical $NH_2 . C_2O_2$ ist das auch in der Carbaminsäure enthaltene), während das cyansaure Ammoniak als $\left.\begin{matrix} C_2NO \\ NH_4O \end{matrix}\right\}$ betrachtet wird.

441. Der Harnstoff erleidet zahlreiche Zersetzungen, von welchen wir die wichtigsten anführen.

Beim Erhitzen auf 150 bis 160° C. entweicht Ammoniak, und der anfangs geschmolzene Rückstand erstarrt zu einer Masse von Cyanursäure: $3\,(C_2H_4N_2O_2) = C_6H_3N_3O_6 + 3\,NH_3$. Gleichzeitig finden indessen ausser dieser Hauptumsetzung andere in geringerem Maassstab statt, so dass der Rückstand ausser

Cyanursäure noch Ammelid, $C_6H_4N_4O_4$, und Biuret $C_4H_5N_3O_4$ enthält. Diese Zersetzungen erfolgen nach den Gleichungen:

$$3\,(C_2H_4N_2O_2) = C_6H_4N_4O_4 + 2\,NH_3 + 2\,HO.$$
$$2\,(C_2H_4N_2O_2) = C_4H_5N_3O_4 + NH_3$$

Das Biuret entsteht auch, wenn schwefelsaurer Harnstoff, mit cyansaurem Kali in wässeriger Lösung erwärmt wird:

$$KO.C_2NO + C_2H_4N_2O_2 + HO.SO_3 = C_4H_5N_3O_4 + KO.SO_3.$$

Das Biuret enthält zweimal das Radical des Harnstoffs; es lässt sich betrachten als: $\left.\begin{matrix}NH_2.C_2O_2\\NH_2.C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$

Das Biuret bildet kleine farblose Krystalle, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen und durch Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Kali roth gefärbt werden.

Der Harnstoff zerfällt leicht, indem er die Elemente von 2 Aeq. Wasser aufnimmt, in Kohlensäure und Ammoniak:

$$C_2H_4N_2O_2 + 2\,HO = 2\,CO_2 + 2\,NH_3.$$

Dies geschieht bei dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, beim Erhitzen mit Kalihydrat, bei der Berührung mit faulenden Stoffen (daher enthält der gefaulte Harn keinen Harnstoff mehr), ja selbst schon (aber sehr langsam) beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Glasröhren mit Wasser auf 230 bis 240° C., so ist diese Zersetzung rasch vollendet. Man wendet dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs an, indem man ihn entweder mit Schwefelsäure zerstört und die Menge des Ammoniaks bestimmt, oder auch die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren frei werdende Kohlensäure an Baryt bindet und wägt. Je 2 Aeq. Kohlensäure oder Ammoniak entsprechen 1 Aeq. Harnstoff.

Die salpetrige Säure zerlegt den Harnstoff leicht in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff:

$$C_2H_4N_2O_2 + 2\,NO_3 = 2\,CO_2 + 4\,N + 4\,HO.$$

Zusammengesetzte Harnstoffe.

442. Bringt man Cyansäure statt mit Ammoniak mit den homologen Basen der Alkoholradicale zusammen, so entstehen zusammengesetzte Harnstoffe, dem Harnstoff entsprechende Verbindungen, in welchen aber Wasserstoff durch Methyl, Aethyl u. s. w. substituirt ist. Alle diese Bildungsweisen werden durch entsprechende Gleichungen dargestellt:

$H_3N + C_2HNO_2 = C_2H_4N_2O_2$ . . . Harnstoff,
$C_2H_5N + C_2HNO_2 = C_4H_6N_2O_2$ . . . Methylharnstoff,
(Methylamin)
$C_4H_7N + C_2HNO_2 = C_6H_8N_2O_2$ . . Aethylharnstoff,
(Aethylamin)
$C_{10}H_{13}N + C_2HNO_2 = C_{12}H_{14}N_2O_2$ . . . Amylharnstoff.
(Amylamin)

Dieselben Verbindungen erhält man noch auf eine andere Weise, nämlich durch Zusammenbringen von Ammoniak mit cyansauren Aetherarten.

(Cyansaures Methyloxyd) $C_2H_3O \cdot C_2NO + NH_3 = C_4H_6N_2O_2$
(Cyansaures Aethyloxyd) $C_4H_5O \cdot C_2NO + NH_3 = C_6H_8N_2O_2$
(Cyansaures Amyloxyd) $C_{10}H_{11}O \cdot C_2NO + NH_3 = C_{12}H_{14}N_2O_2$.

Bringt man die cyansauren Aetherarten mit Methylamin u. s. w. zusammen, so entstehen neue harnstoffartige Verbindungen, in welchen 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Alkoholradicale vertreten sind:

$C_2H_5N + C_2H_3O \cdot C_2NO = C_6H_8N_2O_2$ Dimethylharnstoff,
$C_2H_5N + C_4H_5O \cdot C_2NO = C_8H_{10}N_2O_2$ Methyläthylharnstoff,
$C_4H_7N + C_4H_5O \cdot C_2NO = C_{10}H_{12}N_2O_2$ Diäthylharnstoff,
$C_{10}H_{13}N + C_4H_5O \cdot C_2NO = C_{16}H_{18}N_2O_2$ Aethylamylharnstoff.

Aehnliche Verbindungen lassen sich mit anderen organischen Basen, z. B. Anilin, hervorbringen.

Alle diese Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten dem Harnstoff; sie geben mit Salpetersäure schwer lösliche Salze. Beim Kochen mit Kali zerfallen sie, wie der Harnstoff, in Kohlensäure und 2 Aeq. Basis. Bei der ersten Reihe, worin nur 1 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, wird 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Alkoholbase, bei der letzten 2 Aeq. Alkoholbase frei. Der Aethylharnstoff, $C_6H_8N_2O_2$, zerlegt sich z. B. in folgender Weise:

$C_6H_8N_2O_2 + 2HO = 2CO_2 + NH_3 + C_4H_7N$ (Aethylamin),

der isomere Dimethylharnstoff liefert dagegen:

$C_6H_8N_2O_2 + 2HO = 2CO_2 + 2C_2H_5N$ (Methylamin).

443. Die Constitution dieser zusammengesetzten Harnstoffe entspricht der des Harnstoffs, wenn man in letzterem einen Theil des Wasserstoffs durch Alkoholradicale ersetzt denkt. Von den Harnstoffen mit 1 Aeq. Alkoholradical führen wir als Beispiel an:

Aethylharnstoff . . . $NH_2 . C_2 O_2 \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$

und Phenylharnstoff . . $NH_2 . C_2 O_2 \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$

Von denen mit 2 Aeq. Alkoholradical erwähnen wir:

Methyläthylharnstoff . . $NH_2 . C_2 O_2 \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N$

Diallylharnstoff (Sinapolin) . . . $NH_2 . C_2 O_2 \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} N$

Diphenylharnstoff (Flavin) . . $NH_2 . C_2 O_2 \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ C_{12} H_5 \end{matrix}\right\} N.$

Vielleicht existirt auch ein Teträthylharnstoff (durch Zusammenbringen von Teträthylammoniumoxyd und Cyansäure erhalten), dessen Constitution sich ausdrücken liesse durch das Schema:

Teträthylharnstoff, $N(C_4 H_5)_2 . C_2 O_2 \left.\begin{matrix} \\ 2\,(C_4 H_5) \end{matrix}\right\} N.$

Wir beschreiben von diesen Verbindungen, welche einander sehr ähnlich sind, nur den Diallylharnstoff, den Phenylharnstoff und den Diphenylharnstoff genauer, weil dieselben eigenthümliche Entstehungsweisen besitzen.

Diallylharnstoff (Sinapolin): $C_{14} H_{12} N_2 O_2$ oder $NH_2 . C_2 O_2 \left.\begin{matrix} \\ 2\,(C_6 H_5) \end{matrix}\right\} N.$

444. Das Sinapolin entsteht aus Senföl ($C_8 H_5 N S_2$) (319.), durch Behandlung mit Bleioxydhyrat oder Barythydrat in der Wärme:

$$2\,(C_8 H_5 N S_2) + 2\,HO + 6\,PbO = C_{14} H_{12} N_2 O_2 + 4\,PbS + 2\,(PbO . CO_2).$$

Es krystallisirt, schmilzt bei 100° C. und sublimirt in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt. Es ist in Wasser löslich und reagirt alkalisch.

Phenylharnstoff (Anilinharnstoff):

$$C_{14}H_8N_2O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} NH_2 . C_2O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

445. Der Phenylharnstoff entsteht aus Nitrobenzamid (458.) durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff:

$$C_{14}H_6N_2O_6 + 6HS = C_{14}H_8N_2O_2 + 4HO + 6S.$$

Zu der Lösung von Nitrobenzamid in wässerigem Schwefelammonium leitet man Schwefelwasserstoffgas, verdampft zur Trockne und zieht aus dem Rückstand den Phenylharnstoff mit kochendem Wasser aus.

Beim Erkalten bilden sich fast farblose, etwas gelbliche grosse Krystalle, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entweicht Ammoniak und Anilin.

Der Phenylharnstoff vereinigt sich mit den Säuren zu sauer reagirenden Salzen; das salpetersaure Salz $C_{14}H_8N_2O_2 + HO . NO_5$ ist in Wasser schwer löslich.

Diphenylharnstoff (Flavin):

$$C_{26}H_{12}N_2O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} NH_2 . C_2O_2 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

446. Diese Verbindung wird aus Binitrobenzon (172.) durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs erhalten:

$$C_{26}H_8N_2O_{10} + 12HS = C_{26}H_{12}N_2O_2 + 8HO + 12S.$$

Sie krystallisirt in farblosen, in Wasser sehr wenig löslichen Nadeln, welche sich in Alkohol oder Aether leicht lösen. Schmelzendes Kalihydrat entwickelt aus ihnen nur Anilin, kein Ammoniak. Das Flavin vereinigt sich mit Säuren und giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag:

$$C_{26}H_{12}N_2O_2 . 2HCl + 2PtCl_2.$$

Schwefelhaltige Basen.

Thiosinnamin: $C_8H_8N_2S_2$, oder $\left.\begin{matrix} NH_2 . C_2S_2 \\ C_8H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$

447. Diese Base bildet sich durch Vereinigung von Senföl (319.), $C_8H_5NS_2$, mit Ammoniak, $C_8H_5NS_2 + NH_3 = C_8H_8N_2S_2$. Lässt man das ätherische Senföl mit wässerigem Ammoniak ste-

hen, so verwandelt es sich bald in eine Krystallmasse von Thiosinnamin. Dieses krystallisirt in weissen glänzenden Säulen, schmilzt bei 70° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es schmeckt bitter und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Es ist in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und löst sich auch in Aether und in Weingeist leicht auf. Mit den Säuren vereinigt es sich zu sauer reagirenden Salzen, die indessen von Wasser leicht zersetzt werden. Durch Bleioxyd wird es in Sinnamin (406.) verwandelt.

Thialdin: $C_{12}H_{13}NS_4$.

448. Das Thialdin bildet sich bei der Behandlung von Aldehyd-Ammoniak (123.) mit Schwefelwasserstoff:

$$3\,(C_4H_4O_2\,.\,NH_3) + 6\,HS = C_{12}H_{13}NS_4 + 2\,NH_4S + 6\,HO.$$

Um es darzustellen, leitet man in eine wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak, der man etwas Ammoniak zugesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas; das Thialdin scheidet sich nach kurzer Zeit in farblosen, glänzenden Krystallen ab. Dieselben sind in Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 42° C. und lässt sich in niederer Temperatur sublimiren. Es besitzt einen unangenehmen Geruch, der sehr haftet. Mit den Säuren vereinigt es sich zu krystallisirbaren Salzen. Erwärmt man es mit salpetersaurem Silberoxyd, so zerfällt es wieder in Aldehyd und Ammoniak unter Abscheidung von Schwefelsilber. Man kennt eine dem Thialdin entsprechende Verbindung des Selens, das Selenaldin: $C_{12}H_{13}NSe_4$.

Carbothialdin: $C_5H_5NS_2$.

449. Diese sehr schwache Base scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff in farblosen glänzenden Krystallen ab: $(C_4H_4O_2\,.\,NH_3 + CS_2 = 2\,HO + C_5H_5NS_2)$. In Wasser und Aether ist es unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol. Es löst sich in Salzsäure, und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissgelben Brei. Beim Kochen erhält man Salmiak, Aldehyd und Schwefelkohlenstoff. Das Aequivalent des Carbothialdins ist unbekannt.

Cystin: $C_6H_7NO_4S_2$.

450. Das Cystin ist ein seltener Bestandtheil der Blasensteine, aus welchen es mit Ammoniak ausgezogen und durch

Verdunsten in wasserhellen Blättchen krystallisirt erhalten wird. Es ist unlöslich in Wasser und Weingeist, löst sich aber in den stärkeren Säuren, sowie in Alkalien auf. Aus den Lösungen in Säuren krystallisiren beim Abdampfen die Cystinsalze. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure und anderen Producten zersetzt. Es ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines widrigen, senfölartigen Geruchs.

IV. Amidartige Verbindungen.

Amide, Imide, Amidsäuren, Nitrile, Hydramide.

451. In diesem Abschnitt sollen diejenigen Verbindungen beschrieben werden, welche aus den Verbindungen des Ammoniaks (sowie der organischen Basen) unter Austritt von Wasser entstehen, insofern sie nicht als Basen oder Cyanverbindungen schon früher behandelt wurden.

Wir haben gesehen, dass das Ammoniak, wenn es mit den Säuren sich zu salzartigen Verbindungen vereinigt, stets die Elemente von 1 Aeq. Wasser aufnimmt und in Ammoniumoxyd sich verwandelt. Aus diesen Verbindungen des Ammoniums kann man auf verschiedene Weise Wasser austreiben, wodurch neue eigenthümliche Verbindungen entstehen. Je nach der Menge des Ammoniaks, welches in der Verbindung enthalten ist, so wie der Menge des ausgetretenen Wassers hat man früher unterschieden:

Amide, entstehen aus 1 Aeq. Säure *) + 1 Aeq. Ammoniak
— 2 Aeq. Wasser,
Nitrile, entstehen aus 1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak
— 4 Aeq. Wasser,
Amidsäuren, entstehen aus 2 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak
— 2 Aeq. Wasser,
Imide, entstehen aus 2 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak
— 4 Aeq. Wasser.

*) 1 Aeq. Säure stellt die Menge von Säure dar, welche 1 Aeq. Basis (MO), 2 Aeq. Säure die Menge von Säure, welche 2 Aeq. Basis sättigt.

Hierzu hat man neuerdings noch verschiedene zusammengesetztere Amide entdeckt, welche z. B. aus 3 oder 6 Aeq. Säure unter Austritt von 6 oder mehr Aequivalenten Wasser abgeleitet werden können, wodurch die ältere Eintheilung unzureichend wurde.

Die Amide lassen sich am besten übersichtlich darstellen, wenn man die Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale ihrer Constitution zu Grunde legt.

Hinsichtlich ihrer Bildungsweise und ihrer Verwandlungen entsprechen die Amide den organischen Basen, welchen sie auch in ihren Eigenschaften zum Theil sich nähern, weshalb man allen Grund hat, eine ähnliche Constitution derselben anzunehmen.

Die neutralen Amide leiten wir daher wie die organischen Basen von den Grundformen $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$; $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ und $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ ab, worin H durch Radicale einbasischer Säuren, H_2 durch Radicale zweibasischer Säuren und H_3 durch Radicale dreibasischer Säuren vertreten werden kann.

Wir haben daher vorerst drei verschiedene Classen neutraler Amide anzunehmen:

Amide	Diamide	Triamide
$\left.\begin{matrix}A\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}A_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}A_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$.

worin A das Radical einer einbasischen Säure, A_2 das einer zweibasischen und A_3 das einer dreibasischen Säure bedeuten mag.

Von jeder dieser drei Classen neutraler Amide erhält man durch Substitution von Wasserstoff durch organische Radicale weitere abgeleitete Amide, welche wir secundäre oder tertiäre Amide nennen können, je nachdem auch das zweite oder dazu das dritte Glied der Grundform durch organische Radicale ersetzt wird. Wir erhalten also folgende Unterabtheilungen:

secundäre Amide	tertiäre Amide
$\left.\begin{matrix}A\\B\\H\end{matrix}\right\}N.$	$\left.\begin{matrix}A\\B\\C\end{matrix}\right\}N.$

Ferner:

secundäre Diamide	tertiäre Diamide
$\left.\begin{matrix}A_2\\B_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, oder $H \cdot \left.\begin{matrix}A_2\\B_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}A_2\\B_2\\C_2\end{matrix}\right\}N_2$, oder $H \cdot C \left.\begin{matrix}A_2\\B_2\end{matrix}\right\}N_2$

und:

secundäre Triamide

$$\left.\begin{matrix} A_3 \\ B_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3, \text{ oder } H . \left.\begin{matrix} A_3 \\ B_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$$

tertiäre Triamide

$$\left.\begin{matrix} A_3 \\ B_3 \\ C_3 \end{matrix}\right\} N_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix} A_3 \\ B_3 \\ H . C_2 \end{matrix}\right\} N_3.$$

In dem Schema bedeutet A, wie früher, das Radical einer einbasischen Säure, A_2, A_3 das untheilbare Radical zweibasischer oder dreibasischer Säuren, während B, C, B_2, C_2, B_3, C_3 verschiedene andere Radicale, entweder Säureradicale oder Alkoholradicale sein können und B_2, B_3 nicht gerade untheilbare Moleküle, sondern auch zwei oder drei Aequivalente verschiedener Moleküle bedeuten können. Es ist ferner klar, dass bei den Triamiden noch weitere Unterabtheilungen sich einführen liessen, welche wir jedoch, bei der geringen Anzahl der bis jetzt bekannten hierher gehörigen Verbindungen, anzuführen unterlassen.

Die Amidsäuren enthalten stickstoffhaltige gepaarte Radicale in Verbindung mit Sauerstoff und Wasser (oder Wasserstoff) wie wir an folgendem Schema für die Oxaminsäure zeigen wollen:

Oxaminsäure: $NH_2 . C_4O_5 + HO$, oder $NH_2 . C_4 \left.\begin{matrix} O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

In ihnen kann man noch zwei Aequivalente Wasserstoff (in NH_2) durch andere Radicale vertreten, wodurch secundäre und tertiäre Amidsäuren entstehen.

Die Imide sind secundäre Amide zweibasischer Säuren und gleichen den secundären Amiden einbasischer Säuren.

Was die Nitrile betrifft, so entsprechen sie in ihrer Zusammensetzung nicht den Amiden, sondern es sind Verbindungen von Cyan mit Alkoholradicalen. Das aus dem Acetamid, $C_4H_5NO_2$, durch Austritt von zwei Aequivalenten Wasser entstehende Acetonitril, C_4H_3N, ist als Cyanmethyl, $C_2N . C_2H_3$, zu betrachten. Wir haben daher die wichtigeren Nitrile schon bei den betreffenden Alkoholradicalen näher beschrieben.

Amide.

452. Man kennt folgende Bildungsweisen der Amide:

1) Durch unmittelbare Vereinigung wasserfreier Säuren oder ähnlicher Körper mit Ammoniak; das Lactid, $C_{12}H_8O_8$, giebt mit Ammoniak Lactamid, $C_{12}H_{14}N_2O_8$.

Die wasserfreie Benzoësäure giebt mit Ammoniak Benzamid und benzoësaures Ammoniak:

$$2\,(C_{14}H_5O_3) + 2\,NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + NH_3 \cdot C_{14}H_6O_4.$$

2) Durch Erhitzen der neutralen Ammoniaksalze für sich oder mit wasserfreier Phosphorsäure; nitrobenzoësaures Ammoniak, $NH_3 \cdot C_{14}H_5(NO_4)O_4$, liefert beim Erhitzen unter Austreten von zwei Aequivalenten Wasser Nitrobenzamid, $C_{14}H_6N_2O_6$.

Gewöhnlich treten indessen hierbei vier Aequivalente Wasser aus, wodurch Nitrile entstehen.

3) Durch Zersetzung der Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen organischer Säureradicale mit Ammoniak (oder organischen Basen). Chlor, Brom oder Jod treten hierbei mit Wasserstoff in Verbindung.

Benzoylchlorid, $C_{14}H_5O_2 \cdot Cl$, giebt mit Ammoniak Benzamid, $C_{14}H_5O_2 \cdot NH_2$, und Salmiak:

$$C_{14}H_5O_2Cl + 2\,NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + NH_4Cl.$$

Wendet man statt des Ammoniaks organische Basen an, so erhält man secundäre oder tertiäre Amide.

Benzoylchlorid und Anilin, $C_{12}H_7N$, geben Phenylbenzamid, $C_{26}H_{11}NO_2$, und chlorwasserstoffsaures Anilin:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N + HCl.$$

4) Durch Zersetzung der Aetherarten mit Ammoniak oder organischen Basen. Diese Umsetzung, wobei neben Alkohol ein Amid der Säure entsteht, geschieht bei gewöhnlicher Temperatur meistens nur langsam, leichter bei dem Erhitzen über den Kochpunkt des Wassers in zugeschmolzenen Röhren. Oxalsaures Aethyloxyd, mit wässerigem Ammoniak zusammengebracht, verwandelt sich sogleich in Oxamid, $C_4H_4N_2O_4$, und Alkohol:

$$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\2\,(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Verbindungen und Verwandlungen der Amide.

453. Die Amide vereinigen sich zum Theil mit Säuren zu salzähnlichen Verbindungen; auch mit Metalloxyden, z. B. Quecksilberoxyd, Silberoxyd, gehen sie unter Abscheidung von Wasser Verbindungen ein.

Die Amide werden im Allgemeinen durch die Einwirkung concentrirter Säuren oder Alkalien, zuweilen schon beim Kochen mit Wasser, unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Säuren und Ammoniak (oder organische Basen) zerlegt.

Durch salpeterige Säure werden die primären Amide wieder in das Säurehydrat verwandelt, während das Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff zerfällt. Das Benzamid giebt z. B. Benzoësäure nach der Gleichung:

$$C_{14}H_7NO_2 + NO_3 = C_{14}H_6O_4 + 2N + HO.$$

Beim Erhitzen für sich oder mit trockner Chlorwasserstoffsäure verwandeln sich die primären Amide oft in secundäre, während gleichzeitig Ammoniak oder Salmiak entsteht.

Succinamid, $C_8H_8N_2O_4$, giebt beim Erhitzen Succinimid, $C_8H_5NO_4$, und Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N + NH_3.$$

Acetamid, $C_4H_5NO_2$, verwandelt sich beim Erhitzen in trocknem Salzsäuregas in Diacetamid, $C_8H_7NO_4$, und Salmiak:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + HCl = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N + NH_4Cl.$$

Wir beschreiben folgende Amide im Einzelnen:

Amide einbasischer Säuren.

454. Cyanamid, $C_2H_2N_2 = \left.\begin{matrix}Cy\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Leitet man gasförmiges Chlorcyan, CyCl, in wasserfreien Aether, den man mit Ammoniakgas gesättigt hat, so scheidet sich sogleich Chlorammonium ab, und der Aether behält Cyanamid gelöst, welches man durch Eindampfen in farblosen Krystallen erhält, die bei 40° C. schmelzen. Es ist dem Melamin (405.) isomer, in dass es sich beim Erhitzen verwandelt.

Behandelt man in derselben Weise Aethylamin mit Chlorcyan, so erhält man Aethylcyanamid, $C_6H_6N_2 = \left.\begin{matrix}Cy\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ in farblosen Krystallen, welches mit Säuren (durch Wasser zersetzbare) salzartige Verbindungen eingeht. Beim Erhitzen auf 180° C. zerlegt es sich in Diäthylcyanamid, $C_{10}H_{10}N_2$, und eine (noch nicht benannte) Base, $C_8H_8N_4$, nach der Gleichung:

$$3(C_6H_6N_2) = C_{10}H_{10}N_2 + C_8H_8N_4.$$

Das Diäthylcyanamid, $\left.\begin{matrix}Cy\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$, wird auch durch Einwirkung von Chlorcyan auf Diäthylamin erhalten. Es ist eine bei 190° C. siedende Flüssigkeit.

Das Phenylcyanamid (Cyananilid) haben wir schon unter den Verwandlungsproducten des Anilins (396.) beschrieben.

455. Acetamid, $C_4H_5NO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Man stellt es durch Zerlegung des Essigäthers mit Ammoniak dar, entweder durch längeres Zusammenstellen mit wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher durch Erhitzen damit auf 120° C. Es bildet farblose, lange Nadeln, die bei 79° C. schmelzen und bei 216° C. unzersetzt sieden. In Alkohol und Wasser löst es sich sehr leicht, weniger in Aether. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt es schnell in Essigsäure und Ammoniak. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert es Cyanmethyl (Acetonitril).

Das Acetamid vereinigt sich mit Säuren und einigen Metalloxyden. Beim Einleiten von Salzsäure in eine ätherische Lösung von Acetamid scheidet sich eine krystallinische Verbindung, $2(C_4H_5NO_2) + HCl$, in spiessförmigen Krystallen ab. Salpetersaures Acetamid, $C_4H_5NO_2 . HO . NO_5$, erhält man beim Verdunsten der Lösung von Acetamid in concentrirter Salpetersäure in blätterigen Krystallen. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd löst sich dasselbe in Acetamidlösung auf und beim Eindampfen krystallisirt Quecksilberacetamid, $C_4H_4HgNO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Hg\\H\end{matrix}\right\}N$, in farblosen Krystallkrusten. Beim Erhitzen für sich schmilzt das chlorwasserstoffsaure Acetamid und zersetzt sich hierauf in Diacetamid und Salmiak:

$$2(C_4H_5NO_2) + HCl = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N + NH_4Cl.$$

Man kennt ferner noch folgende secundäre und tertiäre Amide des Acetyls.

Aethylacetamid, $C_8H_9NO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$. Es entsteht bei der Zersetzung des Essigäthers mit Aethylamin oder beim Zusammenbringen von Cyansäure-Aether mit Essigsäurehydrat:

$$C_6H_5NO_2 + C_4H_4O_4 = C_8H_9NO_2 + 2CO_2.$$

Es ist eine bei 200° C. siedende syrupartige Flüssigkeit.

Aethyldiacetamid, $C_{12}H_{11}NO_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N$. Es wurde durch Behandlung von Cyansäure-Aether mit wasserfreier Essigsäure erhalten:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}N + C_2O_4.$$

Phenylacetamid (Acetanilid), $C_{16}H_9NO_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N$.

Es wird durch Zusammenbringen von Anilin mit wasserfreier Essigsäure oder Acetylchlorid in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten, die in kaltem Wasser wenig löslich sind, in Alkohol und Aether sich leicht lösen. Es schmilzt bei 112° C. und siedet in höherer Temperatur ohne Zersetzung.

Trichloracetamid, $C_4H_2Cl_3NO_2 = \left.\begin{matrix} C_4Cl_3O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Trichloracetylchlorid (126.), sowie auf die meisten Perchloräther, z. B. Perchloressigäther. Es krystallisirt in farblosen, rechtwinkeligen Prismen, die bei 135° C. schmelzen und bei 240° C. sieden.

456. Butyramid, $C_8H_9NO_2 = \left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N$, wird wie das Acetamid dargestellt, in farblosen tafelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 115° C. und sieden bei 216° C. unzersetzt.

457. Margaramid, $C_{32}H_{33}NO_2 = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{31}O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N$, bildet sich aus Margarin durch Behandlung mit alkoholischer Ammoniaklösung und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Es schmilzt bei 60° C.

458. Benzamid, $C_{14}H_7NO_2 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N$. Es bildet sich bei dem Zusammenkommen von Chlorbenzoyl mit Ammoniak, beim längeren Zusammenstehen von Benzoëäther mit wässerigem Ammoniak, sowie bei der Behandlung von Hippursäure (176.) mit Bleihyperoxyd. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die unzersetzt schmelzbar und sublimirbar sind. Es löst sich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht auf. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es eine leicht zersetzbare Verbindung,

$C_{14}H_7NO_2 + HCl$. Mit Quecksilberoxyd gekocht, liefert es schwer lösliche Krystalle von Quecksilberbenzamid: $C_{14}H_6HgNO_2$.

Nitrobenzamid, $C_{14}H_6N_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4XO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Es bildet sich bei dem Erhitzen von nitrobenzoësaurem Ammoniak, wobei dieses schmilzt und 2 Aeq. Wasser verliert, $NH_4O . C_{14}H_4NO_7 = C_{14}H_6N_2O_6 + 2HO$; leichter erhält man es durch Zersetzung von nitrobenzoësaurem Aethyloxyd mit Ammoniak. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 100° C., ist in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht löslich.

Durch Schwefelammonium wird es in Anilinharnstoff (445.) verwandelt.

Phenylbenzamid (Benzanilid), $C_{26}H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet sich beim Vermischen von Anilin mit Benzoylchlorid unter starker Wärmeentwickelung; es krystallisirt in glänzenden, in Wasser unlöslichen Blättchen. Durch Behandlung mit Benzoylchlorid wird es in Phenyldibenzamid, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$, verwandelt, welches in feinen Nadeln krystallisirt. Es ist in Weingeist nur wenig löslich.

459. Sulfophenylamid, $C_{12}H_7NS_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Man erhält es leicht durch Behandlung von Sulfophenylchlorid (238.) mit käuflichem kohlensaurem Ammoniak, und Auswaschen des entstandenen Products mit kaltem Wasser. Der Rückstand wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Amid in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wird. Vermischt man die alkoholische Lösung desselben mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man Silbersulfophenylamid, $C_{12}H_6AgNS_2O_4$, als weissen krystallinischen Niederschlag. Durch Behandlung der Silberverbindung mit Chloriden organischer Säureradicale hat man eine Anzahl secundärer und tertiärer Amide dargestellt; z. B.

Disulfophenylamid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . S_2O_4\\C_{12}H_5 . S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}N$;

Benzoylsulfophenylamid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . S_2O_4\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}N$;

Acetylbenzoylsulfophenylamid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . S_2O_4\\C_{14}H_5O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}N$;

Dibenzoylsulfophenylamid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . S_2O_4\\C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}N$.

Diamide.

460. Dieselben enthalten 2 Aeq. Stickstoff und sind aus den neutralen Ammoniaksalzen zweibasischer Säuren durch Elimination von 4 Aeq. Wasser abzuleiten. Ihre Constitution entspricht der Grundform, $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\rangle N_2$, worin wenigstens 2 Aeq. Wasserstoff durch das Radical einer zweibasischen Säure ersetzt sind. Beim Erhitzen für sich entwickeln sie häufig Ammoniak, wodurch ein secundäres Amid einer zweibasischen Säure (Imid) entsteht.

461. Carbamid, $C_2N_2H_4O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\rangle N_2$. Es soll bei dem Zusammenkommen von Chlorkohlensäure mit trocknem Ammoniakgas sich bilden ($C_2O_2Cl_2 + 4NH_3 = C_2N_2H_4O_2 + 2NH_4Cl$), lässt sich aber von dem gleichzeitig entstehenden Salmiak nicht trennen. Concentrirte Säuren entwickeln aus dem Gemenge unter Aufbrausen Kohlensäure. Nach anderen Angaben ist das Carbamid nicht nur isomer, sondern identisch mit Harnstoff (440).

Phenylcarbamid, $C_{14}H_8N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_{12}H_5\\H_3\end{matrix}\right\rangle N_2$. Diese dem Phenylharnstoff (445.) isomere Verbindung entsteht bei dem Zusammenkommen von Anilin mit Cyansäure ($C_{12}H_7N + C_2NHO_2 = C_{14}H_8N_2O_2$), oder auch durch Behandlung von Anilin mit wässerigem Chlorcyan:

$$C_{12}H_7N + C_2NCl + 2HO = C_{14}H_8N_2O_2 + HCl.$$

Es bildet weisse nadelförmige Krystalle, vereinigt sich nicht mit Säuren und wird beim Erhitzen in Diphenylcarbamid, Cyanursäure und Ammoniak zersetzt.

Diphenylcarbamid (Carbanilid),

$$C_{26}H_{12}N_2O_2 = 2\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_{12}H_5)\\H_2\end{matrix}\right\rangle N_2.$$

Es entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäure auf Anilin:

$$2C_{12}H_7N + C_2O_2Cl_2 = C_{26}H_{12}N_2O_2 + 2HCl.$$

Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 205° C. und verflüchtigt sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung. Durch Kali wird es leicht in Kohlensäure und Anilin zerlegt. Es ist dem Diphenylharnstoff (446.) isomer.

462. Oxamid, $C_4H_4N_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$. Es entsteht unter sehr verschiedenen Verhältnissen; als wichtigste Bildungsweisen führen wir an:

1) Das Erhitzen des oxalsauren Ammoniaks ($C_4H_2O_8 . 2NH_3 = C_4H_4N_2O_4 + 4HO$), wobei jedoch gleichzeitig durch anderweitige Zersetzung auch Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser und Ammoniak auftreten.

2) Die Zersetzung des Oxalsäure-Aethers durch wässeriges Ammoniak; das Oxamid scheidet sich beim Schütteln beider Flüssigkeiten als weisses, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver ab.

Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt; ein anderer Theil zerfällt in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak, Blausäure und Harnstoff:

$$2C_4H_4N_2O_4 = C_2O_4 + C_2O_2 + NH_3 + C_2NH + C_2H_4N_2O_2.$$

Behandelt man Oxaläther mit Methylamin oder Aethylamin, so erhält man die secundären Diamide:

Dimethyloxamid, $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_2H_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$;

Diäthyloxamid, $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_4H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$,

welche in heissem Wasser und Weingeist leichter löslich sind als das Oxamid.

Diphenyloxamid (Oxanilid), $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_{12}H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht beim Erhitzen von oxalsaurem Anilin, sowie bei der Behandlung von Cyananilin mit Salzsäure:

$$2(C_{12}H_7N . C_2N) + 4HO + 2HCl = C_{28}H_{12}N_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

Es krystallisirt in glänzenden, in Wasser und Aether unlöslichen, in Weingeist wenig löslichen glänzenden Blättchen. Es schmilzt bei 245° C. und siedet unzersetzt bei 320° C.

463. Succinamid, $C_8H_8N_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$. Es scheidet sich beim Schütteln von Bernsteinsäure-Aether mit wässerigem Ammoniak in farblosen Krystallen ab, die in Aether, Weingeist und kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem Wasser

löslich sind. Beim Erhitzen zerfällt es in Ammoniak und Succinimid, $C_8H_5NO_4 = C_8H_4O_4\}N$. Dieses wird auch bei dem Erhitzen von bernsteinsaurem Ammoniak erhalten, wobei es in farblosen Nadeln sublimirt:

$$C_8H_6O_8 \cdot NH_3 = C_8H_5NO_4 + 4HO.$$

Das Succinimid vereinigt sich mit Bleioxyd und Silberoxyd, mit letzterem zu einer in vierseitigen Säulen krystallisirenden Verbindung, $C_8H_4AgNO_4 = C_8H_4O_4\}N$. In Ammoniak löst sich diese auf und beim Verdunsten krystallisirt Succinimid-Silber-Ammonium, $C_8H_4O_4\}N$.

Behandelt man das Silbersuccinimid mit in Aether gelöstem Succinylchlorid, so erhält man Trisuccinamid,

$$C_{24}H_{12}N_2O_{12} = 3(C_8H_4O_4)N_2,$$

welches aus Aether in farblosen Prismen krystallisirt und bei 83° C. schmilzt. Die Entstehung dieses tertiären Diamids erklärt sich nach der Gleichung:

$$2C_8H_4AgNO_4 + C_8H_4O_4Cl_2 = 2AgCl + C_{24}H_{12}N_2O_{12}.$$

Phenylsuccinimid (Succinanil), $C_{20}H_9NO_4 = C_8H_4O_4\}N$. Es wird beim Erhitzen von saurem bernsteinsaurem Anilin erhalten und krystallisirt in langen Nadeln, die bei 155° C. schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind.

464. Lactamid, $C_{12}H_{14}N_2O_8 = C_{12}H_{10}O_8\}N_2$. Das Amid der Milchsäure entsteht unmittelbar beim Zusammenkommen des Lactids mit Ammoniak, sowie auch bei der Zerlegung des Milchsäureäthers mit Ammoniak. Es krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen.

465. Malamid (Amid der Aepfelsäure),

$$C_8H_8N_2O_6 = C_8H_4O_6\}N_2.$$

Es wurde durch Behandlung des Aepfelsäure-Aethers mit Ammoniak erhalten; in Krystallform und dem optischen Verhalten zeigt es Unterschiede von dem ihm isomeren Asparagin.

466. Asparagin, $C_8H_8N_2O_6$. Es findet sich fertig gebildet in den Keimen der Spargeln, in der Althäawurzel, in Kartoffeln und namentlich in grosser Menge in den Blättern und Stengeln

der Wicken. Am leichtesten stellt man es aus den Wicken vor ihrer Blüthezeit dar. Man presst den Saft aus, erhitzt ihn zum Kochen, scheidet dadurch das Albumin ab, und dampft die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ein, worauf das Asparagin allmälig auskrystallisirt. Es bildet farblose vierseitige Säulen des rhombischen Systems, löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist leicht auf, nicht in absolutem Alkohol oder Aether. Es vereinigt sich ähnlich wie das Glycocoll mit Säuren, Basen und Salzen. Durch Kochen von Asparagin und Kupferoxyd erhält man das Asparagin-Kupferoxyd, $C_8 H_7 N_2 O_6 Cu$, in dunkelblauen Krystallen, die in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in kochendem löslich sind. Aehnliche Verbindungen des Asparagins mit Silberoxyd und Zinkoxyd bilden farblose Krystalle.

Das zweifach-oxalsaure Asparagin, $C_8 H_8 N_2 O_6 . C_4 H_2 O_8$ lässt sich in kleinen Krystallen darstellen.

Das Asparagin wird nicht so leicht wie die anderen Amide in Ammoniak (und Aepfelsäure) zerlegt. Kocht man es mit starken Säuren oder Alkalien, so verwandelt es sich in Asparaginsäure (475.) und Ammoniak. Durch salpetrige Säure wird es dagegen mit Leichtigkeit unter Entwickelung von Stickstoff in Aepfelsäure verwandelt:

$$C_8 H_8 N_2 O_6 + 2 NO_3 = C_8 H_6 O_{10} + 4 N + 2 HO.$$

Mit einer Spur einer im Zustande von Fäulniss begriffenen Substanz zusammengebracht, geht das Asparagin allmälig in Bernsteinsäure über, wie dies mit der Aepfelsäure gleichfalls der Fall ist. Das Asparagin wirkt circulärpolarisirend; in Alkalien gelöst dreht es die Polarisationsebene links, in Säuren gelöst aber nach rechts.

Triamide.

467. Diese aus 3 Aeq. Ammoniak sich ableitenden Amide sind noch kaum bekannt. Das Citramid,

$$C_{12} H_{11} N_3 O_8 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 O_8 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3,$$

bildet sich bei der Zersetzung des Citronensäure-Aethers mit Ammoniak; man erhält es in farblosen Krystallen, die in Wasser wenig löslich sind.

Das Triphenylcitramid (Citranilid),

$$C_{48} H_{23} N_3 O_8 = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 O_8 \\ 3\,(C_{12} H_5) \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3,$$

entsteht beim Erhitzen von Citronensäure mit Anilin. Behandelt man die Masse mit Wasser, so hinterbleibt es ungelöst, und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in feinen Nadeln.

Amidsäuren (Aminsäuren).

468. Diese stickstoffhaltigen Säuren, welche sich aus den sauren Ammoniaksalzen (oder den Salzen organischer Basen) durch Austreten von 2 Aeq. Wasser herleiten lassen, zeigen mit den neutralen Amiden hinsichtlich ihrer Bildungsweise und Verwandlungen in vielfacher Beziehung Uebereinstimmung, unterscheiden sich aber von denselben dadurch, dass sie den Charakter entschiedener Säuren besitzen.

Sie finden sich zum Theil in der Natur fertig gebildet, theils werden sie künstlich dargestellt. Wir führen folgende Bildungsweisen derselben an.

1) Die Mehrzahl lässt sich durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze oder durch Behandeln der wasserfreien Säuren mit Ammoniak erhalten. Es ist hierbei zu bemerken, dass nur mehrbasische (besonders zweibasische) Säuren Amidsäuren bilden. Behandelt man wasserfreie einbasische Säuren mit Ammoniak, so erhält man ein neutrales Amid und ein Ammoniaksalz; die Anhydride der zweibasischen Säuren enthalten jedoch ein untheilbares Radical, welches sich daher nicht in zwei verschiedene Molekule spalten kann. Die Verwandlung der zweibasischen und einbasischen Anhydride wird im Uebrigen durch entsprechende Gleichungen dargestellt. Benzoësäure-Anhydrid giebt mit Ammoniak Benzamid und benzoësaures Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2.$$

Wasserfreie Weinsäure giebt mit Ammoniak dagegen tartraminsaures Ammoniak:

$$C_8H_4O_{10} + 2NH_3 = NH_3 \cdot C_8H_7NO_{10}.$$

2) Die Imide verwandeln sich häufig in Amidsäuren, wenn man sie mit verdünntem Ammoniak kocht, indem sie die Elemente von 2 Aeq. Wasser aufnehmen.

Das Silbersuccinimid geht z. B. unter diesen Verhältnissen in succinaminsaures Silberoxyd über:

$$C_8H_4O_4NAg + 2HO = C_8H_6O_6NAg.$$

3) Die Amidsäuren entstehen ferner bei der Behandlung von Aethersäuren mit Ammoniak. Methyläthersalicylsäure verwandelt sich mit Ammoniak in Salicylaminsäure und Methylalkohol:

$$C_{16}H_8O_6 + NH_3 = C_{14}H_7NO_4 + C_2H_4O_2.$$

4) Endlich gehen einzelne Diamide beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien unter Verlust von 1 Aeq. Ammoniak und Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Amidsäuren über; man hat z. B.

Asparagin, $C_8H_8N_2O_6 + 2HO = NH_3 + C_8H_7NO_8$ (Asparaginsäure).

Die bis jetzt bekannten Amidsäuren sind einbasische Säuren, deren Radicale als gepaarte Verbindungen des ursprünglichen Säureradicals mit Amid (NH_2) sich betrachten lassen. Die Succinaminsäure, $C_8H_7NO_6$, lässt sich daher durch die Schemata:

$$(NH_2 . C_8H_4O_4)O + HO, \text{ oder } \left.\begin{matrix} NH_2 . C_8H_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2,$$

darstellen.

Da übrigens das Amid (NH_2) noch 2 Aeq. vertretbaren Wasserstoff enthält, so können auch noch secundäre und tertiäre Amidsäuren existiren, in welchen nämlich 1 oder 2 Aeq. des Wasserstoffs in dem Amid durch organische Radicale vertreten sind. Man kennt daher dreierlei Amidsäuren, von welchen wir folgende Beispiele anführen:

Oxaminsäure, ... $\left.\begin{matrix} NH_2 . C_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Primäre Amidsäure),

Phenyloxaminsäure, $\left.\begin{matrix} NH . C_{12}H_5 . C_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Secundäre Amidsäure),

Phenylcitraminsäure, $\left.\begin{matrix} N . C_{12}H_5 . C_{12}H_5O_8 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Tertiäre Amidsäure).

Wir beschreiben folgende Amidsäuren specieller:

469. Oxaminsäure, $C_4H_3NO_6 = \left.\begin{matrix} NH_2 . C_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Diese Säure wird aus zweifach-oxalsaurem Ammoniak dargestellt, indem man es erhitzt, bis es anfängt kohlensaures Ammoniak auszugeben, wobei die Säure gemengt mit Oxamid zurückbleibt. Man löst sie in Wasser auf und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure als ein farbloses körniges Pulver, das sauer reagirt. Das Ammoniaksalz der Säure giebt mit Kalk- und Barytsalzen schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich die Säure wieder in oxalsaures Ammo-

niak. Die Bildung und die Zersetzung der Säure wird dargestellt durch die Gleichung:

$$C_4H_3NO_6 + 2HO = NH_3 . 2HO . C_4O_6.$$

Die Aetherverbindung der Oxaminsäure ist das sogenannte Oxamethan, $C_6H_7NO_6 = \left.\begin{matrix}NH_2 . C_4O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, welches durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Auflösung von Oxaläther sich bildet:

$$2C_4H_5O . C_4O_6 + NH_3 = C_4H_6O_2 + C_6H_7NO_6.$$

Es wird durch Eindampfen in farblosen, glänzenden, fettigen Blättern krystallisirt erhalten, schmilzt bei 100° C. und kocht unzersetzt bei 200° C. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Oxalsäure, Ammoniak und Alkohol. Aehnliche Verbindungen kennt man mit Methyläther und Amyläther.

Methyloxaminsäure, $C_6H_5NO_6$ oder $\left.\begin{matrix}NH . C_2H_3 . C_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, wird beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin auf 160° C. neben Dimethyloxamid erhalten. Man löst den Rückstand in kochendem Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kalk, wobei methyloxaminsaurer Kalk gelöst bleibt, der beim Erkalten krystallisirt.

Phenyloxaminsäure (Oxanilidsäure), $C_{16}H_7NO_6$, oder $\left.\begin{matrix}NH . C_{12}H_5 . C_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Sie bildet sich beim Erhitzen von Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure, und wird durch Auflösen der Masse in kochendem Wasser bei dem Erkalten der Lösung in Verbindung mit Anilin krystallisirt erhalten. Die Säure krystallisirt in dünnen Schuppen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Beim Erhitzen liefert sie Oxanilid. Ihre Salze sind farblos, krystallisirbar und in Wasser löslich.

470. Carbaminsäure, $C_2H_3NO_4$, oder $\left.\begin{matrix}NH_2 . C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Sie ist im freien Zustande nicht bekannt; das wasserfreie kohlensaure Ammoniak, $NH_3 . CO_2$, od. $\left.\begin{matrix}NH_2 . C_2O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$, ist das Ammoniumsalz der Säure, welches aber durch Wasser bald in kohlensaures Ammoniumoxyd übergeht. Grössere Beständigkeit zeigt die Säure in ihren Aetherarten, von welchen drei genauer bekannt sind, nämlich:

Carbaminsäure-Methyläther (Methylurethan):

$$C_4H_5NO_4 = NH_2 \cdot \begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\Big\}O_2$$

Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan):

$$C_6H_7NO_4 = NH_2 \cdot \begin{matrix} C_2O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\Big\}O_2$$

Carbaminsäure-Amyläther (Amylurethan):

$$C_{12}H_{13}NO_4 = NH_2 \cdot \begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\Big\}O_2.$$

Diese drei Stoffe sind isomer mit Glycocoll, Alanin und Leucin (431.). Man erhält die Urethane auf verschiedene Weise:

1) Durch Behandeln der Kohlensäureäther mit Ammoniak, wobei Alkohol austritt, z. B.:

$$2(C_4H_5O \cdot CO_2) + NH_3 = C_6H_7NO_4 + C_4H_6O_2.$$

2) Bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohole, z. B.:

$$C_2NCl + 2(C_4H_6O_2) = C_6H_7NO_4 + C_4H_5Cl.$$

3) Bei der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole:

$$C_2NHO_2 + C_4H_6O_2 = C_6H_7NO_4.$$

Das Urethan, $C_6H_7NO_4$, krystallisirt in farblosen, breiten Blättern, die unter 100° C. schmelzen und bei 180° C. sieden, aber schon bei 100° C. sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Erhitzt man Urethan in zugeschmolzenen Röhren mit Ammoniak auf 150° C., so erhält man Harnstoff und Alkohol:

$$C_6H_7NO_4 + NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + C_4H_6O_2.$$

Methylcarbaminsäure und Aethylcarbaminsäure lassen sich in dem sogenannten wasserfreien kohlensauren Methylamin und Aethylamin annehmen, ähnlich wie Carbaminsäure in dem wasserfreien kohlensauren Ammoniak vorausgesetzt wird.

Als Phenylcarbaminsäure (Carbanilsäure), $NH \cdot C_{12}H_5 \cdot \begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\Big\}O_2$, lässt sich die durch Zersetzung des Indigos entstehende Anthranilsäure (546.) ansehen.

471. Succinaminsäure, $C_8H_7NO_6$, od. $\begin{matrix} NH_2.C_8H_4O_4 \\ H \end{matrix}\Big\}O_2$.

Nur das Silbersalz dieser Säure ist bekannt. Man erhält es beim Kochen von Succinimid-Silber mit sehr verdünntem Ammoniak in glänzenden Krystallen. Die Säure verwandelt sich in freiem Zustande bald in Succinimid.

Beständiger ist die Phenylsuccinaminsäure (Succinanilidsäure), $C_{20}H_{11}NO_6$, oder $NH \cdot C_{12}H_5 \cdot C_8H_4O_4\}O_2$. Sie wird aus dem Succinanil durch Kochen mit verdünntem Ammoniak erhalten, wobei dieses 2 Aeq. Wasser aufnimmt. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt in glänzenden Blättern.

472. Salicylaminsäure (Salicylamid), $C_{14}H_7NO_4$, oder $NH_2 \cdot C_{14}H_4O_2\}O_2$. Diese früher für das neutrale Amid der einbasischen Salicylsäure gehaltene Säure entsteht aus Methylsalicylsäure, wenn sie mit wässerigem Ammoniak längere Zeit in Berührung steht, oder über 100° C. erhitzt wird. Beim Eindampfen krystallisirt die Säure in farblosen Blättchen. Sie reagirt sauer und giebt mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze. Sie schmilzt bei 132° C. und sublimirt dabei unzersetzt. Bei 270° C. kocht sie unter Zersetzung und hinterlässt Salicylimid, $C_{14}H_5NO_2 = C_{14}H_4O_2\}N$. Dieses ist in kochendem Weingeist und Aether kaum löslich, unlöslich in Wasser. Es schmilzt noch nicht bei 200° C. Die Bildung desselben erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_{14}H_7NO_4 = C_{14}H_5NO_2 + 2HO.$$

Benzoylsalicylaminsäure,

$$C_{28}H_{11}NO_6 = NH \cdot C_{14}H_5O_2 \cdot C_{14}H_4O_2\}O_2,$$

entsteht beim Erhizen von Salicylaminsäure und Chlorbenzoyl auf 140° C. Beim Erhitzen derselben auf 270° C. verwandelt sich dieselbe in Benzoylsalicylimid, $C_{28}H_9NO_4 = C_{14}H_4O_2\}N$; die Existenz dieser Imide spricht für die zweibasische Natur der Salicylsäure.

473. Phenylcitraminsäure (Citranilsäure), $C_{24}H_{11}NO_{10}$, oder $N \cdot C_{12}H_5 \cdot C_{12}H_5O_8\}O_2$. Die Säure entsteht beim Erhitzen von drittel-citronensaurem Anilin auf 140° C. und wird durch Auflösen des Rückstandes in Wasser und Eindampfen krystallisirt erhalten.

474. Durch Einleiten von Ammoniak in die Lösung von wasserfreier Weinsäure oder Milchsäure (Anhydride) in Alkohol hat man folgende Amidsäuren (in der Form von Ammoniaksalzen) erhalten:

Tartraminsäure . . $C_8 H_7 NO_{10} = C_8 H_4 O_{10} + NH_3$

Lactaminsäure . . . $C_{12} H_{13} NO_{10} = C_{12} H_{10} O_{10} + NH_3$.

Während alle diese Amidsäuren leicht in Ammoniak und die stickstofffreie Säure zerfallen, aus welcher sie entstanden, widerstehen andere Säuren, welche man gleichfalls zu den Amidsäuren rechnen kann, den zersetzenden Einflüssen weit mehr, oder sie zerlegen sich in anderer Weise. Dies ist namentlich der Fall mit

Asparaginsäure . . . $C_8 H_7 NO_8$

Hippursäure . . . . $C_{18} H_9 NO_6$

Cholsäure . . . . . $C_{52} H_{43} NO_{12}$

Hyocholsäure . . . . $C_{54} H_{43} NO_{10}$.

Asparaginsäure: $C_8 H_7 NO_8$.

475. Diese Säure, welche man als die Amidsäure der Aepfelsaure betrachten kann, entsteht aus dem Asparagin (466.) durch Behandlung mit Alkalien oder Säuren, wobei Ammoniak austritt:

$$C_8 H_8 N_2 O_6 + 2HO = C_8 H_7 NO_8 + NH_3.$$

Sie krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, leicht aber in heissem. Bei dem Erhitzen zersetzt sie sich.

Die Asparaginsäure löst sich in Säuren leicht auf und bildet mit ihnen zerfliessliche Verbindungen, die durch Neutralisation mit Basen zersetzt werden. Die chlorwasserstoffsaure Asparaginsäure, $C_8 H_7 NO_8 + HCl$, bildet rhombische Prismen; durch Wasser wird die Verbindung zersetzt. Die Asparaginsäure vereinigt sich mit den Basen zu krystallisirbaren löslichen Salzen in welchen entweder ein oder zwei Aeq. Wasser durch Metalloxyde vertreten sind. So enthält das Natronsalz, welches man durch Neutralisation der Säure mit Natron in rhombischen Nadeln krystallisirt erhält, 1 Aeq. Natron, $NaO . HO . C_8 H_5 NO_6$, oder $\left.\begin{matrix} NH_2 \cdot C_8 H_4 O_6 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2$, während das asparaginsaure Silberoxyd, welches man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd darstellt, die Zusammensetzung:

$2AgO . C_8 H_5 NO_6$, oder $NH . Ag . \left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_6 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2$,

besitzt. Die Asparaginsäure wirkt circulärpolarisirend, wie das Asparagin.

Man kann die Asparaginsäure künstlich durch Erhitzen des äpfelsauren Ammoniaks darstellen und erhält dabei eine Säure, welche in Bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften mit der Asparaginsäure übereinstimmt, mit dem Unterschiede, dass sie nicht die Polarisationsebene des Lichtes dreht. Man erhitzt saures äpfelsaures Ammoniak (oder auch fumarsaures, maleïnsaures Ammoniak) auf 160 bis 200° C., behandelt den Rückstand mit heissem Wasser, worin sich die Masse löst und bei dem Erkalten wieder ausscheidet. Kocht man diese Substanz längere Zeit mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in Asparaginsäure, die mit Salzsäure verbunden bleibt und durch Neutralisation mit Ammoniak von der Salzsäure geschieden wird. Auch diese Asparaginsäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, und mit Silberoxyd ein dem vorherbeschriebenen asparaginsauren Silberoxyd gleichzusammengesetztes Salz. Beide Asparaginsäuren verhalten sich in derselben Weise gegen salpeterige Säure, sie liefern, unter Entwickelung von Stickstoff, Aepfelsäure:

$$C_8H_7NO_8 + NO_3 = C_8H_6O_{10} + 2N + HO.$$

Die aus optisch wirksamer Asparaginsäure dargestellte Aepfelsäure ist mit der natürlich vorkommenden Aepfelsäure identisch, die aus optisch unwirksamer Asparaginsäure dargestellte Aepfelsäure wirkt gleichfalls nicht polarisirend.

Die Asparaginsäure kann ihrer Entstehung und ihrer Zersetzung halber als Amidsäure der Aepfelsäure betrachtet werden, unterscheidet sich aber von den gewöhnlichen Amidsäuren dadurch, dass sie durch Behandlung mit Alkalien und Säuren nicht zersetzt wird.

Hippursäure:

$HO \,.\, C_{18}H_8NO_5$, oder $\left.\begin{matrix}NH\,.\,C_4H_2O_2 \\ H\end{matrix}\right\}O_2 \,.\, C_{14}H_5O_2$.

476. Sie kommt in dem Harn der Grasfresser vor, seltener in dem Menschenharn. Man stellt sie am leichtesten aus dem Pferde- oder Kuhharn dar, indem man diesen mit Kalkmilch zum Kochen erhitzt, filtrirt und nach Neutralisation mit Salzsäure eindampft. Die concentrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt, wobei die Hippursäure in Krystallen sich abscheidet. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen, die gewöhnlich als dicke Nadeln erscheinen. Bei dem Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich unter Hinterlassung von Kohle. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, sowie in Alkohol; in

Aether ist sie sehr wenig löslich. Die Hippursäure bildet mit den Basen krystallisirbare Salze, die in Wasser meist löslich sind. Das Silbersalz, $AgO.C_{18}H_8NO_5$, krystallisirt aus kochender wässeriger Lösung in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

Die Hippursäure lässt sich als die Amidsäure der Benzoglycolsäure, $C_{18}H_8O_8$ (240.) betrachten, die man aus der Hippursäure durch Behandlung mit salpeteriger Säure erhält, am leichtesten, wenn man in eine Lösung von Hippursäure in Salpetersäure Stickstoffoxyd einleitet:

$$C_{18}H_9NO_6 + NO_3 = C_{18}H_8O_8 + 2N + HO.$$

Die Hippursäure unterscheidet sich aber von den meisten anderen Amidsäuren dadurch, dass sie ebensoviel Basis neutralisirt als die Benzoglycolsäure selbst. Ihre Constitution ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Die Hippursäure zeigt bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien eigenthümliche Zersetzungen, sie zerfällt nämlich dabei in Benzoësäure und Glycocoll (432.):

$$C_{18}H_9NO_6 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_5NO_4.$$

Die gepaarte Benzoglycolsäure erleidet eine Zersetzung und das Ammoniak bleibt mit dem Radical der Glycolsäure in Verbindung. Behandelt man dagegen die Hippursäure mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Bleihyperoxyd, so erhält man Benzamid; die Glycolsäure wird in der gepaarten Verbindung zerstört, und das Ammoniak bleibt mit dem Radical der Benzoësäure in Verbindung und wird als Benzamid erhalten.

Man hat die Hippursäure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocoll-Zinkoxyd künstlich dargestellt. Wenn man ferner Benzoësäure oder Stoffe, welche in Benzoësäure übergehen, z. B. Bittermandelöl, Zimmtsäure u. s. w., geniesst, so erscheint in dem Harn eine reichliche Menge von Hippursäure.

Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Hippursäure in Nitrohippursäure, $C_{18}H_8XNO_6$, verwandelt, welche leicht krystallisirt und in kaltem Wasser schwer löslich ist, leicht in Weingeist und in Aether. Die Nitrohippursäure findet sich in dem Harn nach dem Genuss von Nitrobenzoësäure.

Andere der Hippursäure ähnliche Verbindungen bilden sich im Organismus und werden im Harn abgeschieden nach dem Genuss von der Benzoësäure nahe stehenden Säuren. So verwandelt sich die Toluylsäure (179.) beim Durchgange durch den

thierischen Organismus in Tolursäure, $C_{20}H_{11}NO_6$, und die Salicylsäure (187.) in Salicylursäure, $C_{18}H_9NO_8$. Die Salicylursäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in Weingeist, Aether und kochendem Wasser leicht löslich sind. Kochende Salzsäure zerlegt sie in Salicylsäure und Glycocoll.

Diesen Säuren in vielen Beziehungen ähnlich sind mehrere Bestandtheile der Galle (Cholsäure, Choleïnsäure, Hyocholsäure). Wir werden diese, sowie die Harnsäure, deren Radicale noch unvollständig bekannt sind, bei den Thierstoffen (606 u. f.) näher beschreiben.

Hydramide.

477. Die im Vorhergehenden betrachteten Verhältnisse der amidartigen Verbindungen sind zwar die gewöhnlicheren, doch nicht die einzig möglichen. Manche Körper, namentlich neutrale oder schwach saure, vereinigen sich noch in anderen Verhältnissen mit Ammoniak und namentlich in dem Verhältniss von 3 zu 2 Aeq.

Hydrobenzamid: $C_{42}H_{18}N_2$.

478. Es entsteht aus Bittermandelöl und Ammoniak nach der Gleichung:

$$3\,(C_{14}H_6O_2) + 2\,NH_3 = C_{42}H_{18}N_2 + 6\,HO.$$

Das Bittermandelöl verwandelt sich in Berührung mit wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur bald in eine Krystallmasse von Hydrobenzamid, das man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether in farblosen Octaëdern erhält. Es schmilzt bei 110° C. und ist in Wasser unlöslich. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl, durch Alkalien wird es dagegen in die isomere Base Amarin (407.) verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet das Hydrobenzamid beim Erhitzen für sich. Bei der Behandlung von Bittermandelöl mit Ammoniak entstehen gleichzeitig noch mehrere andere Stoffe, z. B. Azobenzoïlid, $C_{28}H_{11}N$, nach der Gleichung:

$$2\,(C_{14}H_6O_2) + NH_3 = C_{28}H_{11}N + 4\,HO.$$

Es krystallisirt in sechsseitigen Blättchen und ist in Weingeist unlöslich.

Wird das dem Bittermandelöl isomere Benzoïn mit wässerigem Ammoniak übergossen, so verwandelt es sich allmälig in Benzoïnamid, $C_{42}H_{18}N_2$, welches dem Hydrobenzamid isomer ist und in feinen Nadeln krystallisirt.

Die Constitution des Hydrobenzamids ist noch wenig aufgeklärt; man kann dieselbe vielleicht durch das Schema

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \,.\, C_2H \\ C_{12}H_5 \,.\, C_2H \\ C_{12}H_5 \,.\, C_2H \end{matrix}\right\} N_2$$

ausdrücken, wonach dasselbe den tertiären Diamiden entspräche, indem das gepaarte Radical $C_{12}H_5 \,.\, C_2H$ 2 Aeq. Wasserstoff vertreten würde.

Hydrosalicylamid (Salicylimid): $C_{42}H_{18}N_2O_6$.

479. Es entsteht aus salicyliger Säure und Ammoniak, und scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen derselben sogleich ab:

$$3\,(C_{14}H_6O_4) + 2\,NH_3 = C_{42}H_{18}N_2O_6 + 6\,HO;$$

es krystallisirt in gelblich-weissen Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, in kaltem Alkohol sich nur wenig lösen, reichlich aber in warmem. Verdünnte Kalilauge zersetzt es in der Kälte nicht, entwickelt aber beim Erhitzen Ammoniak, während salicyligsaures Kali entsteht. Mit essigsaurem Kupferoxyd und Ammoniak versetzt, scheidet die Lösung desselben smaragdgrüne Blättchen von Salicylimid-Kupferoxyd-Ammoniak, $C_{42}H_{15}N_2O_3 \,.\, 3\,CuO : NH_3$, ab, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind.

Die anisylige Säure bildet ein entsprechend zusammengesetztes Hydramid.

V. Pectinstoffe.

480. Fast in allen Pflanzen, besonders reichlich aber in den unreifen fleischigen Früchten und in den rübenartigen Wurzeln, kommt ein Stoff vor, Pectose genannt, der für sich in Wasser ganz unlöslich ist, durch ein in den Früchten enthaltenes Ferment aber in Lösung übergeht und zu einer Reihe von Producten Veranlassung giebt, welche man im Allgemeinen Pectinstoffe nennt, weil sie die Fähigkeit besitzen, mit Wasser eine Gallerte zu bilden. Die Pectinstoffe sind farblos, unkrystallisirbar, unlöslich in Weingeist und nicht fähig, sich in Zucker zu verwandeln. In Wasser sind sie theils löslich, theils unlöslich; sie wirken nicht auf das polarisirte Licht.

Die Pectose, deren Existenz man nur erschliesst, ohne sie je für sich dargestellt zu haben, ist immer mit Cellulose (490.) gemengt, von der sie aber dadurch getrennt werden kann, dass man das Gemenge mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt, wodurch die Pectose in das in Wasser lösliche Pectin verwandelt wird.

Pectin. Das Pectin kommt in den reifen Früchten fertig gebildet vor und lässt sich aus dem Saft von reifen Birnen darstellen, indem man den Kalk mittelst Oxalsäure und die eiweissartigen Stoffe mittelst Gerbsäure ausfällt, worauf man das Pectin durch Alkohol aus der Lösung niederschlägt. Auch aus den Rüben kann man das Pectin durch Erwärmen mit verdünnten Säuren und hierauf durch Fällen mit Weingeist erhalten.

Das Pectin fällt auf Zusatz von Alkohol aus concentrirten Lösungen in langen Fäden, aus verdünnten als eine Gallerte nieder. Es reagirt neutral und giebt mit Bleizuckerlösung keinen

Niederschlag, wird aber durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Durch Kochen verändert sich das Pectin in seiner wässerigen Lösung in Parapectin, wobei diese ihre gummiartige Beschaffenheit verliert und zugleich die Fähigkeit erhält, durch Bleizucker gefällt zu werden. Auf Zusatz von Alkohol schlägt sich ein farbloser Stoff nieder, welchen man Parapectin genannt hat.

Kocht man das Parapectin mit verdünnten Säuren, so verwandelt es sich in Metapectin, das die Lackmustinctur röthet, in Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Es fällt Chlorbarium, wodurch es von den beiden vorhergehenden Pectinstoffen verschieden ist. Das Metapectin findet sich in den überreifen Früchten.

Pectin, Parapectin und Metapectin besitzen gleiche Zusammensetzung, welche man durch die Formel $C_{64}H_{48}O_{64}$ darstellt, Metapectin und Parapectin verlieren aber bei 140° C. 2 Aeq. Wasser.

Pectosinsäure. Das in den Früchten und Rüben enthaltene Ferment, welches man aus dem Safte der Möhren mit Alkohol ausfällen kann und Pectase genannt hat, besitzt die Eigenschaft, das Pectin in Pectosinsäure zu verwandeln, welche gallertartig und in Wasser kaum löslich ist. Pectosinsäure entsteht auch, wenn verdünnte Lösungen der Alkalien in der Kälte auf Pectin einwirken.

Pectinsäure. Die Verwandlung des Pectins durch die Pectase oder durch Alkalien bleibt nicht bei der Bildung von Pectosinsäure stehen. Bei längerer Einwirkung der Pectase oder durch überschüssige Alkalien verwandelt sich die anfangs gebildete Pectosinsäure schnell in Pectinsäure, welche man aus der alkalischen Lösung durch Säuren ausfällen kann. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, kaum löslich in kochendem Wasser. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird sie in Parapectinsäure verwandelt, welche sich auflöst. Die Pectinsäure löst sich ausser in den Alkalien auch in Wasser auf, wenn dieses eine kleine Menge Citronensäure, Aepfelsäure oder oxalsaure Alkalisalze enthält. Mit den Erdalkalien bildet die Pectinsäure in Wasser unlösliche Salze.

Metapectinsäure. Diese Säure, welche das Endproduct bei der Zersetzung der Pectinstoffe darstellt, entsteht bei Einwirkung starker Säuren oder überschüssiger Alkalien auf die vorhergehenden Stoffe. Sie ist in Wasser löslich und bildet mit allen Basen lösliche Salze. Aus einer alkalischen Kupferoxyd-

lösung fällt sie Kupferoxydul, die einzige Eigenschaft, die sie mit dem Zucker gemein hat.

Die Formeln dieser Säuren werden angenommen zu:

Pectosinsäure . . .	$C_{32}H_{20}O_{28} + 3\,HO$
Pectinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28} + 2\,HO$
Parapectinsäure . .	$C_{24}H_{15}O_{21} + 2\,HO$
Metapectinsäure . .	$C_8\,H_5\,O_7 + 2\,HO.$

VI. Kohlenhydrate.

481. Unter diesem Namen begreift man eine Gruppe von organischen Stoffen, die sämmtlich 12 oder 24 Aeq. Kohlenstoff und verschiedene Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, beide aber in demselben Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden (in gleichen Aequivalenten). Sie gehören zu den wichtigsten Bestandtheilen der Pflanzen, in denen sie allgemein verbreitet sind, doch kommen einige auch in den Thieren vor. Ihr Zusammenhang tritt noch dadurch deutlich hervor, dass sie sämmtlich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gährungsfähigen Zucker übergeführt werden. Ihre nähere Constitution ist noch nicht bekannt, und es ist möglich, dass das Aequivalent von einigen weit höher ist, als man es gewöhnlich annimmt. Man unterscheidet hauptsächlich folgende: Rohrzucker, Traubenzucker, Glucose, Milchzucker, Stärkmehl, Gummi, Schleim, Dextrin und Holzfaser.

Rohrzucker: $C_{12}H_{11}O_{11}$.

482. Der Rohrzucker findet sich in den Pflanzensäften, besonders denen des Stammes, gelöst; in vorzüglicher Menge kommt er im Zuckerrohr und den Runkelrüben vor. Der durch Auspressen erhaltene Saft dieser Pflanzen wird mit Kalkmilch geklärt und rasch eingedampft, wo beim Erkalten der Rohrzucker auskrystallisirt. Er wird durch Umkrystallisiren, Behandeln mit Kalk und Eiweiss, sowie mit Thierkohle gereinigt. Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen schiefen (monoklinometrischen) Säulen; er löst sich in $\frac{1}{3}$ Theil kaltem Wasser, leichter in heissem; in Alkohol ist er weniger leicht löslich. Er schmeckt rein süss.

Beim Erhitzen schmilzt er bei 160° C., und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse (Gerstenzucker), welche erst nach längerer Zeit sich wieder in krystallinischen Zucker verwandelt. Erhitzt man ihn über seinen Schmelzpunkt (auf 200° C.), so verliert er 2 Aeq. Wasser und geht hierdurch in Caramel, $C_{12}H_9O_9$, über, welcher sich nicht wieder in Zucker zurück verwandeln lässt.

Der Caramel löst sich sehr leicht in Wasser mit brauner Farbe auf; er schmeckt nicht süss.

Beim stärkeren Erhitzen schwärzt sich der Zucker, entwickelt viel Gas (Kohlensäure, Sumpfgas, Kohlenoxyd), Essigsäure, Aceton, Aldehyd, braun gefärbte Oele (worunter Furfurol), einen bitter schmeckenden Stoff, den man Assamar genannt hat, und hinterlässt viel Kohle.

Der Rohrzucker geht mit den Alkalien, mit Kalk, Baryt und einigen anderen Metalloxyden in Wasser lösliche Verbindungen ein.

Versetzt man eine alkoholische Zuckerlösung mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so scheidet sich eine halbflüssige Verbindung, $C_{12}H_{11}O_{11} + KO$, ab, die in Wasser, nicht in Alkohol löslich ist.

Der Kalk löst sich in reichlicher Menge in Zuckerlösung. Kocht man eine solche, so scheidet sich eine Verbindung $C_{12}H_{11}O_{11} \cdot 3\,CaO$, als ein flockiger Niederschlag ab, welcher in kaltem und in warmem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Versetzt man dagegen eine Auflösung von Zucker mit Kalkmilch und hierauf mit Alkohol, so scheidet sich eine andere Verbindung von der Formel $C_{12}H_{11}O_{11} \cdot CaO$ aus, welche in kaltem Wasser leicht löslich ist. Die entsprechende Barytverbindung $C_{12}H_{11}O_{11} \cdot BaO$ krystallisirt. Diese Verbindungen reagiren stark alkalisch und werden durch Kohlensäure zersetzt. Eine Zuckerlösung wird gleichfalls durch essigsaures Bleioxyd, wenn man zugleich Ammoniak zusetzt, gefällt. Der Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit annimmt, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_9O_9 \cdot 2\,PbO + HO$. Er verliert bei 160° C. 1 Aeq. Wasser, liefert aber mit Schwefelwasserstoff behandelt, wieder gewöhnlichen Rohrzucker.

Der Rohrzucker vereinigt sich auch mit Chlornatrium zu einer schwierig krystallisirenden Verbindung, $2\,(C_{12}H_{11}O_{11}) \cdot NaCl$, die man beim Verdunsten einer mit Kochsalz versetzten Zuckerlösung in zerfliesslichen Krystallen erhält. Sie schmecken zugleich süss und salzig. Aehnliche Verbindungen geht der Zucker

mit Chlorkalium und Salmiak ein, und sie veranlassen oft einen bedeutenden Verlust bei der Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben, welche viele Salze enthalten.

Eine Zuckerlösung dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts, und das Drehungsvermögen ist dem Zuckergehalt der Lösung proportional. Schon beim Stehen der Lösung vermindert sich das Drehungsvermögen derselben, wird aber nach einiger Zeit constant. In Berührung mit starken Säuren, besonders schnell in der Wärme, wird das Drehungsvermögen anfangs vermindert, ist hierauf Null, zuletzt aber erhält die Lösung die Fähigkeit, die Polarisationsebene links zu drehen. Wird eine Zuckerlösung längere Zeit gekocht, so verliert der Zucker die Fähigkeit zu krystallisiren und wird zuletzt vollkommen in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Zucker unter lebhafter Erwärmung und unter Entwickelung von schwefeliger Säure und Ameisensäure in eine schwarze Masse verwandelt (verkohlt). Verdünnte Schwefelsäure oder überhaupt alle verdünnten Säuren verwandeln, selbst schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen den Zucker in unkrystallisirbaren Zucker oder Glucose, welcher die Polarisationsebene nach links dreht. Auch beim Erwärmen des Zuckers mit Salmiak, Chlorcalcium, Chlorzink und wenig Wasser auf 100° C. verwandelt er sich in Glucose. Der Zucker löst viele Metalloxyde auf, welche in Wasser nicht löslich sind, wie z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali, er reducirt viele Metalloxyde, besonders bei Gegenwart von Alkalien. So scheidet er aus Silber- und Goldlösungen die Metalle ab, und aus Kupferoxydlösungen, die man mit überschüssigem Kali und Zucker versetzt hat, scheidet sich beim Kochen (nicht in der Kälte) allmälig Kupferoxydul ab.

Durch Salpetersäure wird der Zucker oxydirt, und zwar in gelinder Wärme in Zuckersäure verwandelt: $C_{12}H_{11}O_{11} + O_5 = C_{12}H_{10}O_{16} + HO$. Beim Kochen dagegen erhält man daraus nichts wie Oxalsäure. Durch Destillation mit Kalk zerlegt er sich in Kohlensäure, Wasser, Aceton und Metaceton, $C_{12}H_{10}O_2$ nach der Gleichung:

$$2\,(C_{12}H_{11}O_{11}) = 6\,CO_2 + 6\,HO + C_6H_6O_2 + C_{12}H_{10}O_2.$$

Das Metaceton ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 84° C. siedet und in Wasser unlöslich ist. Durch Oxydationsmittel wird es in Essigsäure und Propionsäure verwandelt.

Traubenzucker: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$.

483. In den süssschmeckenden Früchten, wie in Trauben, Feigen, Kirschen, Pflaumen u. s. w., ist eine Zuckerart enthalten, die beim Eindampfen des Saftes als eine syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt, nach längerem Stehen aber sich in Krystalle von Krümelzucker verwandelt. Der Traubenzucker findet sich ferner im Honig, in geringer Menge im Blute, in der Leber, und wird in manchen Krankheiten, namentlich der Zuckerharnruhr, in reichlicher Menge in dem Harn abgeschieden. Derselbe entsteht aus dem Rohrzucker durch Einwirkung verdünnter Säuren, sowie überhaupt aus den meisten Gliedern dieser Classe, wie aus Holzfaser, Stärkmehl, Gummi; endlich noch aus vielen Pflanzenstoffen, welche wir später (499.) kennen lernen werden, durch Einwirkung verdünnter Säuren, z. B. aus Salicin, Phloridzin, Gerbstoff u. s. w. In vielen der angeführten Entstehungsweisen des Traubenzuckers wird zwar anfangs unkrystallisirbarer Zucker (Glucose) erhalten, welcher aber beim Stehen in concentrirter Lösung sich in krystallinischen Traubenzucker verwandelt.

Er krystallisirt schwierig in blumenkohlartigen Massen, löst sich weniger als der Rohrzucker in Wasser (in $1\frac{1}{3}$ Theilen in der Kälte) und schmeckt weniger süss; in Alkohol ist er dagegen leichter löslich als Rohrzucker. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Das Drehungsvermögen der Lösung nimmt beim Stehen ab. Die Krystalle enthalten 2 Aeq. Wasser, die sie bei 100° C., wobei sie schmelzen, verlieren. In höherer Temperatur, bei 140° C., verwandelt er sich unter Verlust von 3 Aeq. Wasser in Caramel, $C_{12}H_9O_9$.

Man stellt den Traubenzucker am einfachsten aus Honig dar, den man zuerst in der Kälte mit Alkohol auszieht, worin sich ein unkrystallisirbarer Zucker löst, während der krystallisirte Traubenzucker zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol noch gereinigt wird. In gleicher Weise kann man ihn aus Rosinen darstellen.

Der Traubenzucker verbindet sich mit den Basen wie der Rohrzucker, doch wird er durch dieselben leicht gebräunt und zersetzt. Eine Barytverbindung, $2(C_{12}H_{12}O_{12}) + 3BaO$, erhält man, wenn man Traubenzucker und Baryt, beide in Holzgeist gelöst, mit einander vermischt, in Gestalt eines flockigen weissen Niederschlags. Eine ähnliche Bleiverbindung, $C_{12}H_{11}O_{11} + 3PbO$, erhält man durch Fällen von Traubenzucker mit essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak.

Der Traubenzucker giebt mit Kochsalz eine in schönen Krystallen anschiessende Verbindung, $2\,(C_{12}H_{12}O_{12}) . NaCl + 2HO$, die im leeren Raum 2 Aeq. Wasser verlieren und dabei zerfallen.

Der Traubenzucker vereinigt sich, in ähnlicher Weise wie das Glycerin, beim Erwärmen mit vielen organischen Stoffen, besonders mit Säuren, zu eigenthümlichen neutralen Verbindungen. Sie gleichen im Allgemeinen den in der Natur häufig vorkommenden gepaarten Zuckerverbindungen (Glucosiden). Dieselben Verbindungen erhält man auch durch Erhitzen von Rohrzucker mit organischen Säuren.

Der Traubenzucker, welcher durch verdünnte Säuren unveränderlich ist, wird auch von concentrirter Schwefelsäure nicht geschwärzt. Bringt man bei 100° C. getrockneten Traubenzucker mit dem anderthalbfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst er sich auf und verbindet sich zu einer gepaarten Säure, die man in Wasser löst und durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt von unverbundener Schwefelsäure befreit. Durch Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd fällt zuckerschwefelsaures Bleioxyd nieder, durch dessen Zersetzung mit Schwefelwasserstoff man die Zucker-Schwefelsäure frei erhält. Sie ist indessen wenig beständig und zersetzt sich leicht.

Bei Gegenwart von Basen oxydirt sich der Traubenzucker sehr leicht. Er nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und färbt sich braun. Kupferoxyd wird in alkalischer Lösung schon in der Kälte zu Oxydul, Quecksilberoxydsalze werden zu Oxydulsalzen oder metallischem Quecksilber reducirt, aus Silber- und Goldlösungen scheidet sich das Metall ab.

Man wendet diese Eigenschaft zur Bestimmung der in einer Flüssigkeit vorhandenen Zuckermenge an. Man erhitzt eine mit Weinsäure und überschüssigem Kali versetzte Kupfervitriollösung zum Kochen und bringt die zu prüfende Flüssigkeit hinzu, wobei der Zucker sich rasch oxydirt und rothes Kupferoxydul niederfällt, das man, durch Glühen in Kupferoxyd verwandelt, wiegen kann; 1 Aeq. Traubenzucker reducirt in dieser Weise 10 Aeq. Kupferoxyd. Am zweckmässigsten ist es, sich hierbei titrirter Kupferlösungen zu bedienen, denen man so lange die zu prüfende Zuckerlösung hinzusetzt, bis sie entfärbt sind.

Auch bei abgehaltener Luft wird der Traubenzucker durch die Einwirkung starker Basen zersetzt und in Glucinsäure, $C_8H_5O_5$, verwandelt. Vermischt man Traubenzucker mit Barythydrat und erwärmt auf 100° C., so bildet sich unter lebhaftem

Aufblähen und unter Wärmeentwickelung glucinsaurer Baryt:

$$2\,(C_{12}H_{12}O_{12}) + 3\,BaO = 3\,(BaO\,.\,C_8H_5O_5) + 9\,HO.$$

Die Glucinsäure ist eine unkrystallisirbare gelbliche Masse, die in Alkohol und Wasser leicht löslich ist und sauer reagirt. Sie bilden mit Kalk und Baryt lösliche Salze, mit Bleioxyd ein unlösliches basisches Salz. An der Luft wird die Glucinsäure bald braun. Man hat diesen braunen Körper, welcher auch neben Glucinsäure bei dem Kochen von Rohrzucker mit verdünnten Säuren unter Luftzutritt entsteht, Apoglucinsäure genannt.

Der Traubenzucker erleidet in Berührung mit Fermenten eine Reihe von Veränderungen. Kommt derselbe in einer schwach sauren Flüssigkeit mit faulenden Stoffen in Berührung, so zerfällt er in Alkohol und Kohlensäure, $C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,(C_4H_6O_2) + 4\,CO_2$. (Geistige Gährung.)

Bei Gegenwart von faulenden Stoffen in alkalisch reagirender Flüssigkeit verwandelt sich der Zucker in Milchsäure, welche dieselbe Formel wie der Zucker besitzt. Wahrscheinlich verwandelt sich erst die Milchsäure, und nicht unmittelbar der Zucker in Buttersäure: $C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 4\,CO_2 + 4\,H$.

Unter gewissen nicht genau bekannten Umständen erleidet der Zucker die sogenannte schleimige Gährung, wobei er in einen dem arabischen Gummi ähnlichen schleimigen Stoff verwandelt wird. Gleichzeitig bildet sich oft eine gewisse Menge von Milchsäure und Mannit. Diese Gährung findet öfters in weissen Weinen statt. Es ist ferner wahrscheinlich, dass der Zucker durch Einwirkung von Fermenten unmittelbar in Essigsäure übergehen kann: $C_{12}H_{12}O_{12} = 3\,(C_4H_4O_4)$.

Glucose *) (Fruchtzucker): $C_{12}H_{12}O_{12}$.

484. Der unkrystallisirbare Zucker, welcher sich in den sauren Früchten findet, und in dem Honig mit Traubenzucker gemengt enthalten ist, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Traubenzucker, in den er sich bei längerem Stehen verwandelt. In trocknem Zustande ist er gummiartig, zerfliesslich, in Wasser und in Weingeist sehr leicht löslich. Er unterscheidet sich von dem Traubenzucker, ausser durch den amorphen Zustand, auch noch dadurch, dass er die Polarisationsebene nach links dreht.

*) Unter dem Namen Glucose versteht man häufig (in Frankreich allgemein) den Traubenzucker.

Der durch Einwirkung verdünnter Säuren aus dem Rohrzucker und anderen Kohlenhydraten erhaltene süsse Stoff ist wahrscheinlich anfangs mit dem Fruchtzucker identisch, verwandelt sich aber allmälig in Traubenzucker.

Wahrscheinlich hat man unter dem Namen Fruchtzucker (Glucose) verschiedene Zuckerarten zusammengeworfen, welche jedoch jedenfalls in der Zusammensetzung übereinstimmend und in den Eigenschaften einander so ähnlich sind, dass es sehr schwierig ist, dieselben von einander zu unterscheiden. Besonders die optischen Eigenschaften derselben zeigen oft ansehnliche Unterschiede.

Milchzucker (Lactin): $C_{12}H_{11}O_{11} + HO$.

485. Der Milchzucker kommt in der Milch aller Säugethiere vor, einerlei, ob dieselben Pflanzen- oder Fleischnahrung geniessen; man hat ihn aber noch nicht in anderen Stoffen gefunden oder künstlich dargestellt.

Der Milchzucker wird im Grossen aus der von Fett und Käsestoff befreiten Kuhmilch durch Eindampfen und Stehenlassen des syrupdicken Rückstandes in harten halbdurchsichtigen Krystallkrusten gewonnen, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

Er krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, die hart sind und zwischen den Zähnen knirschen. Er löst sich in 6 Thln. kaltem und 2½ Thln. kochendem Wasser, und ist unlöslich in Alkohol und Aether. Er schmeckt schwach, aber angenehm süss. In wässeriger Lösung dreht der Milchzucker die Polarisationsebene nach rechts. Bei 130° C. verliert der Zucker 1 Aeq. Wasser ohne zu schmelzen; beim Auflösen in Wasser erhält man wieder unveränderten Milchzucker. Erhitzt man den Milchzucker auf 170 bis 180° C., so verwandelt er sich in eine braune unkrystallinische Masse (Lactocaramel) von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$, welche durch Wasser nicht mehr in Milchzucker verwandelt wird. Die Schmelzung des zersetzten Milchzuckers findet bei etwa 203° C. statt.

Der Milchzucker verbindet sich mit den Basen zu leicht zersetzbaren, alkalisch reagirenden Verbindungen.

Durch Salpetersäure wird der Milchzucker beim gelinden Erwärmen lebhaft angegriffen und in Schleimsäure, $2HO.C_{12}H_8O_{14}$, verwandelt. Hierdurch unterscheidet sich der Milchzucker wesentlich von dem isomeren Rohrzucker, welcher mit Salpetersäure Zuckersäure liefert.

Leicht reducirbare Metalloxyde, wie Kupferoxyd, werden durch den Milchzucker, sowie durch den Traubenzucker reducirt, doch reducirt 1 Aeq. Milchzuker nur 8 Aeq. Kupferoxyd,

Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet der Milchzucker schon in der Kälte Kupferoxydul aus. In der Milch geht der Milchzucker, sobald das Caseïn zu faulen anfängt, in Milchsäure über, unter anderen Verhältnissen aber kann er auch in Alkoholgährung versetzt werden, wie das berauschende Getränk (Kumis) welches die Baschkiren und Kalmucken aus Stutenmilch bereiten,

[redacted]

n in Berührung, verwandere warzenförmig krystalmit Traubenzucker verwechgenannt. Die Verwandlung er in der Wärme statt. Die rmige, sechsseitige Blättchen. nsebene stärker nach rechts das Drehungsvermögen beim bestimmten Gränze ab. Sie ng ein. Durch Salpetersäure rt. Mit Hefe zusammengebracht, erleidet sie die Alkoholgährung.

Stärkmehl: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

486. Das Amylum oder Stärkmehl kommt in den Zellen der Pflanzen in rundliche[redacted] Unter dem Mikroskop ovalen Körnern (Fig.

Fig.

ein jedes Korn durch Auflagerung einer grossen Anzahl von Schichten gebildet ist. Er-

hitzt man das Stärkmehl auf 200° C. und befeuchtet es dann mit Wasser, so schwellen die Körnchen bedeutend auf und die einzelnen Schichten desselben werden deutlich sichtbar, wie dies in Fig. 28 an einem Stärkmehlkorn gezeigt ist.

Die symmetrische Gruppirung der Stärkmehltheilchen um den Nabelfleck zeigt sich besonders deutlich, wenn man sie unter

Fig. 27.

dem Mikroskop in polarisirtem Licht betrachtet und zwischen das Auge und das Object isländischen Doppelspath bringt. Man sieht dann ein schwarzes Kreuz, dessen Mittelpunkt mit dem Nabelfleck zusammenfällt (Fig. 29).

Die verschiedenen Pflanzen enthalten in den äusseren Formen verschiedene Stärkmehlkügelchen, so dass man schon bloss an der Form den Ursprung einer Stärkmehlsorte erkennen kann. Sehr verschieden ist namentlich die Grösse der Stärkmehlkörner. Die grössten sind die des Kartoffelstärkmehls (etwa 0,185 Millimeter lang), weit kleiner die der Getreidearten (etwa 0,045 Millimeter lang). Die Lagerung der Stärkmehlkörner in den Zellen der Kartoffeln ist Fig. 30 dargestellt.

Das Amylum ist ein weisses, zart anzufühlendes geschmack- und geruchloses Pulver, welches in Wasser und in Weingeist

auch nach dem Zerreiben ganz unlöslich ist. In heissem Wasser quillt das Stärkmehl auf und vertheilt sich darin so fein, dass man es für eine Lösung halten könnte; wenn man aber das Wasser frieren lässt, so scheidet sich das feinvertheilte Stärkmehl in feinen Häuten ab: ein Beweis, dass es nicht gelöst war. Die dicke

Fig. 30.

Flüssigkeit, welche man durch Kochen von Stärkmehl und Wasser erhält, ist unter dem Namen Kleister bekannt. Durch verdünnte Säuren wird schon in der Kälte dieselbe Veränderung des Stärkmehls bewirkt. In der Wärme findet eine völlige Lösung statt, wobei indessen zuletzt das Stärkmehl zersetzt wird.

Das Jod hat eine bemerkenswerthe Wirkung auf das Stärkmehl; es färbt dasselbe nämlich dunkelblau, selbst die unveränderten Körnchen, leichter aber die aufgequollenen. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung, sie erscheint aber wieder bei dem Erkalten.

Man erhält das Stärkmehl aus den Pflanzentheilen, in welchen es reichlich enthalten ist, durch Zerreiben der Zellen und Auswaschen derselben mit Wasser, so lange dieses noch milchig abfliesst, wobei die durch ein feines Sieb von beigemengten Pflanzentheilen befreite Flüssigkeit, wenn sie ruhig steht, das Stärkmehl abscheidet, das von mechanischen Beimengungen leicht durch Schlämmen gereinigt wird.

Wird das aus Getreide dargestellte Mehl feucht an der Luft

stehen gelassen, so gehen die beigemengten stickstoffhaltigen Stoffe bald in Fäulniss über und lösen sich auf, während das Stärkmehl grösstentheils unverändert bleibt und durch Schlämmen rein erhalten wird.

Erhitzt man das Stärkmehl mit Wasser über 100° C., so verwandelt es sich allmälig, zuerst in Dextrin (489.) und dieses später in Traubenzucker. Leichter geschieht diese Verwandlung, wenn man dem Wasser eine sehr kleine Menge (2 bis 3 Procent) Schwefelsäure zusetzt. Man stellt auf diese Weise nun eine bedeutende Menge von Traubenzucker dar, der für die Bierbrauerei und zur Verbesserung der Weine viel angewendet wird. Man benutzt hierzu hölzerne Fässer, in welchen eine mit feinen Löchern versehene Bleiröhre bis auf den Boden geht, mittelst welcher man gespannten Wasserdampf einleiten kann. Man füllt sie zu $^2/_3$ mit Wasser an, dem man 3 Procent Schwefelsäure zugesetzt hat, und erhitzt durch den Dampf zum Kochen. Man lässt nun das in Wasser vertheilte Stärkmehl langsam einfliessen, wobei es, ohne einen Kleister zu bilden, sich sogleich löst. Man erhitzt noch eine Stunde lang zum Kochen, sättigt hierauf die Säure mit Kreide und dampft die klar von dem Niederschlag abgelassene Flüssigkeit zum Syrup ein, der beim längeren Stehen körnige Krystalle von Traubenzucker absetzt.

Dieselbe Umwandlung erleidet das Stärkmehl auch durch ein Ferment, welches bei dem Keimen der Getreidearten sich bildet und welches man Diastase (648.) genannt hat. Auch dieses bewirkt den Uebergang des Stärkmehls in Dextrin und Zucker. Auch der Speichel, sowie der Magensaft, lösen das Stärkmehl auf, indem es dieselbe Verwandlung erleidet.

Das Stärkmehl erleidet durch Salpetersäure eine eigenthümliche Veränderung. In concentrirtem Zustande löst sie das Stärkmehl leicht auf, und auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches man Xyloïdin genannt hat. Die Formel dieses Stoffes ist wahrscheinlich $C_{12}H_9XO_{10}$, weshalb er Nitroamylum genannt werden könnte. Bei dem Erhitzen entzündet sich das Xyloïdin und verbrennt mit Lebhaftigkeit unter Hinterlassung von Kohle. Verdünnte Salpetersäure verwandelt beim Kochen das Stärkmehl in Oxalsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Stärkmehl in eine gummiartige Masse verwandelt, welche eine gepaarte Schwefelsäure enthält. Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein und Salzsäure liefert das Stärkmehl Chloral (124.).

Stärkmehlartige Stoffe.

487. Es giebt einige dem Stärkmehl isomere und auch in den Eigenschaften ähnliche Stoffe, nämlich das Inulin, Lichenin und Paramylum.

Inulin, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Es findet sich namentlich in der Wurzel vieler Pflanzen aus der Familie der *Compositae*, z. B. in *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, und besonders reichlich in den Knollen der Dahlien (Georginen). Man erhält es aus diesen Wurzeln leicht durch Auskochen mit Wasser, wobei es sich beim Erkalten der Lösung als ein weisses Pulver absetzt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, beim Kochen löst es sich auf, ohne einen Kleister zu bilden. Durch Jod wird es nicht blau gefärbt. Es dreht die Polarisationsebene links. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser, leichter noch durch Säuren, wird es in Glucose verwandelt. Durch kochende Salpetersäure wird es in Oxalsäure übergeführt.

Lichenin, $C_{12}H_{10}O_{10}$, auch Moosstärke genannt, kommt in verschiedenen Flechten, namentlich in dem isländischen Moos (*Cetraria islandica*) vor. Man gewinnt es daraus, indem man dieses zuerst mit Wasser, welches mit etwas kohlensaurem Natron versetzt ist, 24 Stunden stehen lässt, worauf man mit kochendem Wasser das Lichenin auszieht, welches bei dem Erkalten als eine farblose Gallerte sich ausscheidet. Beim Trocknen hinterbleibt das Lichenin als eine durchsichtige harte Masse. Es wird durch Jod blau gefärbt. Durch verdünnte Säuren wird es beim Kochen in Zucker verwandelt.

Paramylum, $C_{12}H_{10}O_{10}$, wird nicht in Pflanzen, sondern in Infusorien (*Euglena viridis*) in kleinen weissen Körnern gefunden, welche in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich sind und in kochendem Wasser aufquellen, ohne einen Kleister zu bilden. Durch kochende Salzsäure wird es in gährungsfähigen Zucker verwandelt.

Gummi: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

488. Unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Gummi begreift man eine Anzahl von Stoffen, welche mit kaltem Wasser eine dickflüssige und klebrige Auflösung oder Mischung bilden, und durch Alkohol daraus niedergeschlagen werden. Man findet hierbei einen wesentlichen Unterschied, indem einige Gummiarten eine filtrirbare Lösung geben, während andere in Wasser nur

aufquellen, ohne sich wirklich zu lösen. Erstere Körper nennt man Gummi im engeren Sinne, während die letzteren mit dem Namen Pflanzenschleim bezeichnet werden.

Das eigentliche Gummi, auch Arabin genannt, ist in dem Safte vieler Pflanzen gelöst, und wird von denselben häufig an der Rinde ausgeschieden, wo es eintrocknet. Besonders reichlich quillt es aus manchen Arten der Gattung *Acacia* aus; es wird gesammelt und als arabisches Gummi in den Handel gebracht.

Das Arabin bildet farblose oder gelbliche Massen, von glasartigem Glanz und muschligem Bruch. In kaltem Wasser löst es sich vollständig auf und trocknet zu einer gesprungenen, durchsichtigen Masse ein. Das Gummi besitzt einen faden Geschmack und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In einer mit Kupfervitriol versetzten Gummilösung entsteht auf Zusatz von Kalilauge ein bläulicher Niederschlag, welcher beim Kochen nicht braun wird. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt die Gummilösung einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Gummi mit Bleioxyd, $C_{12}H_{10}O_{10} + PbO$.

Eine Gummilösung dreht die Polarisationsebene links.

In Alkohol ist das Gummi unlöslich, und seine wässerige Lösung wird durch Zusatz von Alkohol vollständig gefällt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es allmälig in gährungsfähigen Zucker verwandelt. Durch Salpetersäure wird es in der Hitze in Schleimsäure verwandelt, welche sich als ein weisses Pulver niederschlägt.

Die Zusammensetzung des Gummis nach dem Trocknen bei 120° C. ist $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Die Kirschbäume, Pflaumenbäume und andere Bäume scheiden häufig eine zähe Masse ab, welche an der Luft erhärtet und den Namen Kirschgummi führt. Es ist ein Gemenge vieler Substanzen, besteht aber grossentheils aus Arabin.

Bassorin. In dem Tragantgummi, welches aus den im Oriente vorkommenden *Astragalus*-Arten als ein gummiartiger dicker Saft ausfliesst und erhärtet, sowie in dem Bassoragummi, ist als wesentlicher Bestandtheil ein im kalten und kochenden Wasser unlöslicher Stoff enthalten, welcher aber beim Kochen aufquillt und eine gallertartige Beschaffenheit annimmt. In Alkalien löst es sich leicht.

Pflanzenschleim. Derselbe ist sehr allgemein in den Pflanzen verbreitet und durch die Eigenschaft charakterisirt, in kaltem Wasser aufzuquellen, leichter noch in kochendem, und

damit eine dicke Flüssigkeit zu bilden, so dass in Wasser unlösliche Stoffe sich mit solchem Gummiwasser fein vertheilen lassen, wie z. B. Fett, Harz u. s. w. In den Flohsamen (*Plantago Psyllium*), Leinsamen, in den Knollen der *Orchis*-Arten u. s. w. kommt solcher Pflanzenschleim reichlich vor. Sie geben sämmtlich mit Salpetersäure Schleimsäure und werden durch Jod nicht blau gefärbt. Alle diese Stoffe besitzen eine mit dem Gummi übereinstimmende Zusammensetzung.

Dextrin: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

489. Das Stärkmehl geht, wie erwähnt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Diastase, indem es sich löst, zuerst in einen gummiartigen Stoff über, den man Dextrin genannt hat, weil er in besonders hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts zu drehen.

Das Dextrin wird auf verschiedene Weise im Grossen bereitet. Die älteste Methode besteht darin, das Stärkmehl für sich auf etwa 210° C. zu erhitzen, wobei es sich in Dextrin verwandelt, welches noch wie Stärkmehl pulverförmig erscheint, aber gelblich gefärbt ist. Man hat dasselbe Leiocome genannt.

Jetzt wendet man gewöhnlich ein anderes Verfahren an: Man befeuchtet das Stärkmehl mit Wasser, das man mit 2 Proc. Salpetersäure versetzt hat, lässt es hierauf an der Luft trocknen und erhitzt es bis 110° C.

Das Dextrin ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol, und bleibt beim Verdampfen der Lösung als eine farblose durchsichtige Masse zurück. Da es durch Jod nicht gefärbt wird, so lässt sich bei der Darstellung desselben aus Stärkmehl leicht der Punkt erkennen, wann alles Stärkmehl zersetzt ist, und von dem durch weitere Zersetzung schon gebildeten Zucker trennt man es durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol.

Mit Kupferoxydlösung und Kali erwärmt, scheidet es Kupferoxydul ab, und mit Salpetersäure gekocht, liefert es, wie die Zuckerarten, Oxalsäure und keine Schleimsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure oder Diastase wird es leicht in Traubenzucker übergeführt.

Da das Dextrin die Gummiarten in ihren meisten Anwendungen ersetzen und viel billiger dargestellt werden kann, so wird es jetzt in Fabriken in grosser Menge gewonnen.

Pflanzenfaser (Cellulose): $C_{12}H_{10}O_{10}$.

490. Bei der Betrachtung aller Pflanzentheile unter dem

Mikroskop findet man sie aus verschieden geformten Zellen zusammengesetzt, welche im Inneren theils mit flüssigen, theils mit festen Körpern (z. B. Stärkmehl) angefüllt sind. Die Wand dieser Zellen besteht bei allen Pflanzen aus dem nämlichen Stoff, der daher den Namen Cellulose erhalten hat.

In einigen, niederen Ordnungen angehörigen Thieren, z. B. den *Ascidien*, hat man gleichfalls vollständige Gewebe von Cellulose gefunden.

Die reine Cellulose ist durchscheinend, farblos, in Wasser, Alkohol und Aether, sowohl in der Kälte, als in der Wärme unlöslich. Verdünnte Säuren und Alkalien verändern anfangs die Cellulose nicht, lösen sie aber mit der Zeit beim Kochen auf. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich hierauf vollständig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken ab, welche wie das Stärkmehl durch Jod blau gefärbt werden. Man hat diesen Körper deshalb Amyloïd genannt. Befeuchtet man daher Pflanzenzellen mit Jodlösung, und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sie sich blau.

Die unveränderte Cellulose wird durch Jod nicht blau gefärbt. Man gewinnt die Pflanzenfaser aus den Pflanzen, indem man die damit vermengten Stoffe auflöst; die möglichst fein zertheilten Pflanzen werden zuerst mit verdünnter Kalilauge, hierauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wiederholt behandelt, bis alle anderen Stoffe entfernt sind. Das feine Filtrirpapier ist möglichst reine Cellulose.

Durch Kochen mit Schwefelsäure wird die Cellulose in Zucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat in Oxalsäure. Salpetersäure verwandelt beim Kochen die Cellulose in Oxalsäure. Eine merkwürdige Verwandlung erleidet die Pflanzenfaser durch eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Ohne sich darin zu lösen oder ihre Form zu ändern, verwandelt sie sich hierbei in eine Nitroverbindung, das sogenannte Pyroxylin oder die Schiessbaumwolle. Man taucht gereinigte Baumwolle in eine Mischung von 1 Thl. rauchender Salpetersäure, (oder auch Salpeter) und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure lässt sie einige Minuten darin und wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie damit aus und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Pyroxylin ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in einem Gemenge von Alkohol und Aether (namentlich wenn es durch Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure

in der Wärme dargestellt wurde) oder in Essigäther auf, und bleibt beim Verdunsten der Lösung als zusammenhängende durchsichtige Haut zurück. Man wendet die Lösung in einem Gemisch von Alkohol und Aether, welche man Collodium nennt, zur Darstellung des sogenannten elektrischen Papiers, sowie auch als ein Mittel an, um einen luftdichten Ueberzug zu erhalten (Pflaster). Eine ausgedehnte Anwendung hat das Collodium in der Photographie bekommen.

Das Pyroxylin verbrennt bei der Berührung mit einem glühenden Körper plötzlich unter Verpuffung, ohne Kohle zu hinterlassen. Man wendet es daher als Ersatzmittel des Schiesspulvers an. Man braucht, um dieselbe Wirkung auszuüben, viermal so viel Pulver als Pyroxylin; auch zeigt dasselbe den Vortheil, vollständig zu verbrennen und keinen Rückstand in dem Lauf zu lassen; es verbrennt aber so rasch, dass es oft das Gewehr zerschmettert oder wenigstens sehr angreift. Die Zusammensetzung des Pyroxylins ist $C_{12} H_7 X_3 O_{10}$ und es entsteht nach der Gleichung:

$$C_{12} H_{10} O_{10} + 3 (H O . N O_5) = C_{12} H_7 N_3 O_{22} + 6 H O.$$

Das Wasser, welches hierbei austritt, verdünnt die Schwefelsäure, so dass die Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure bald unwirksam wird.

Es scheint jedoch auch eine Verbindung $C_{12} H_8 X_2 O_{10}$ unter ähnlichen Umständen sich bilden zu können, welche gleichfalls aber mit Hinterlassung von Kohle verpufft:

Behandelt man das Pyroxylin mit Reductionsmitteln (z. B. mit Essigsäure und Eisen), so verwandelt es sich wieder in gewöhnliche Baumwolle.

Gährungsunfähige sogenannte Zuckerarten.

491. Im Anschluss an die eigentlichen Zuckerarten, welche durch geeignete Behandlung in Alkohol und Kohlensäure zerfallen, beschreiben wir eine Anzahl krystallisirbarer Stoffe, welche in Zusammensetzung und Geschmack den Zuckerarten ähnlich sind, aber auf Zusatz von Hefe nicht die Alkoholgährung erleiden können. Sie liefern dagegen, in Berührung mit faulenden Thierstoffen und Kreide, Alkohol, wie für Mannit und Dulcit erwiesen ist. Sie enthalten 12 Aequivalente Kohlen-

stoff und theils ebensoviel Wasserstoff wie Sauerstoff (in Aequivalenten), theils 2 Aeq. Sauerstoff weniger als Wasserstoff.

Wir beschreiben hier: Sorbin, Inosit, Eucolyn und Melitose, Mannit, Dulcit, Quercit, Pinit.

Sorbin: $C_{12}H_{12}O_{12}$, oder $C_6H_6O_6$.

492. Man hat diesen zuckerartigen Stoff aus dem Saft der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) erhalten, nachdem er mehrere Monate in offenen Gefässen aufbewahrt worden war. Aus dem zur Trockne eingedampften Syrup scheiden sich dunkel gefärbte Krystalle ab, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhält. Es sind farblose und durchsichtige Krystalle (Octaëder des rhomischen Systems), die zwischen den Zähnen krachen und wie Rohrzucker süss schmecken. In Wasser sind sie sehr leicht löslich (in ½ Thl.), in Alkohol aber nur wenig. Eine mit Kali alkalisch gemachte Lösung färbt sich auf Zusatz von Kupferlösung tief blau und scheidet beim Stehen oder Erwärmen Oxydul ab. Durch Alkalien wird das Sorbin gelb gefärbt und beim Erhitzen riecht es wie Zucker. Von diesem unterscheidet es sich aber wesentlich dadurch, dass es, mit Hefe versetzt, nicht gährt. Es dreht die Polarisationsebene stark nach links. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es keinen Traubenzucker, gehört also nicht zu den Kohlenhydraten. Beim Erhitzen verliert es Wasser und liefert eine braune, unkrystallinische Masse von saurer Reaction (Sorbinsäure). Sorbin giebt auf Zusatz von Bleizuckerlösung und Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_4O_4 . 2\,PbO$.

Inosit: $C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,HO$.

493. Der Inosit kommt in dem Muskelfleisch, namentlich dem Herzmuskel, und dem Lungengewebe vor. Der wässerige Auszug des Fleisches wird eingedampft und nachdem die Krystalle von Kreatin (436.) abgeschieden sind, mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt, wobei zuerst schwefelsaures Kali, später Inosit auskrystallisirt. Er bildet monoklinometrische, meist blumenkohlartig gruppirte, farblose Krystalle, die bei 100°C. 4 Aeq. Krystallwasser (nach obiger Formel) verlieren und in höherer Temperatur unzersetzt schmelzen. Sein Aequivalent ist unbekannt, so dass daher ebenso $C_6H_6O_6 + 2\,HO$ oder andere Formeln seine Zusammensetzung ausdrücken. Er ist der geistigen Gährung nicht fähig, und wird auch durch Behandlung mit

Säuren nicht in Glucose verwandelt. Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne ein, setzt dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche man als Reaction auf Inosit benutzen kann.

Melitose: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$.

494. Die australische Manna (von *Eucalyptus*-Arten ausgesondert), besteht wesentlich aus Melitose. Diese krystallisirt in reinem Zustande in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln. Sie ist in Wasser leicht löslich, von schwach süssem Geschmack. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Sie reducirt nicht die alkalische Lösung des Kupferoxyds. Bei 100° C. verliert sie 2 Aeq. Krystallwasser; bei 130° C. tritt unter Zersetzung ein weiterer Verlust von Wasser ein.

Die Melitose wird durch Hefe in Gährung versetzt, doch bildet sich halbsoviel Alkohol und Kohlensäure, als aus einer gleichen Menge von Traubenzucker, und es entsteht gleichzeitig ein anderer zuckerähnlicher Stoff, Eucolyn genannt. Dasselbe scheint auch durch Einwirkung der Säuren aus Melitose zu entstehen. Das Eucolyn, $C_{12}H_{12}O_{12}$, ist syrupartig, und dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts; es reducirt alkalische Kupferoxydlösung zu Oxydul. Es ist nicht gährungsfähig.

Mannit: $C_{12}H_{14}O_{12}$, oder $C_6H_7O_6$.

495. Der Mannit oder Mannazucker ist ein im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommender Stoff. Sehr reichlich findet er sich in der Manna, die man bekanntlich durch Eintrocknen des Saftes gewinnt, welcher aus Einschnitten in die Rinde der Mannaesche (*Fraxinus Ornus*) ausfliesst. Der Mannit findet sich auch in dem ausgeschwitzten Saft vieler anderer Pflanzen, z. B. der Kirsch- und Aepfelbäume, der Lerche, der Linden, in vielen Schwämmen und Seegräsern. Er lässt sich auch künstlich aus Zucker gewinnen, da sich bei der schleimigen Gährung, sowie bei der Milchsäuregährung des Zuckers stets eine gewisse Menge von Mannit bildet. Die Art und Weise, wie dies geschieht, ist nicht erklärt.

Man gewinnt den Mannit am leichtesten aus der Manna. Man löst diese in ihrem halben Gewicht kochenden Wassers, klärt durch Eiweiss und colirt durch ein wollenes Tuch. Die beim Erkalten fest werdende Masse wird ausgepresst, und durch

wiederholtes Vertheilen in kaltem Wasser und Abpressen zuletzt farblos erhalten. Im Kleinen ist es besser, die Manna mit kochendem Alkohol zu behandeln, wobei der Mannit beim Erkalten auskrystallisirt.

Der Mannit krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, oder in feinen seideglänzenden Nadeln. Er löst sich in 5 Thln. kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Wasser; in kaltem Alkohol ist er schwierig löslich, leicht in kochendem, nicht in Aether. Er besitzt einen schwach süssen Geschmack, unterscheidet sich aber von den Zuckerarten dadurch, dass er, mit Hefe versetzt, nicht gährt, und in alkalischer Lösung auf Zusatz von Kupfervitriol auch beim Kochen kein Kupferoxydul abscheidet, sondern nur eine tief blaue Flüssigkeit liefert. Er wirkt nicht circulärpolarisirend.

Der Mannit verliert beim Erhitzen auf 200° C., wobei er schmilzt, 2 Aeq. Wasser, und verwandelt sich in Mannitan, eine süsse, syrupartige, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Substanz, welche in Berührung mit Wasser allmälig wieder in Mannit zurück verwandelt wird.

In höherer Temperatur zersetzt sich der Mannit vollständig, und verflüchtigt sich unter Hinterlassung von wenig Kohle.

Der Mannit wird als gelindes Abführungsmittel angewendet.

Mit Bleioxyd vereinigt sich der Mannit zu einer krystallinischen Verbindung, $4\,PbO\,.\,C_{12}H_{10}O_8$, die man auf Zusatz von Mannit zu einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhält.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Mannit ohne Färbung auf, indem Mannit-Schwefelsäure, $3\,HO\,.\,6\,SO_3\,.\,C_{12}H_{11}O_9$, entsteht, welche mit 3 Aeq. Metalloxyd lösliche, neutrale Salze bildet, die nur schwierig krystallisiren. Die freie Säure zerfällt leicht in Mannit und Schwefelsäure.

Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erleidet der Mannit eine interessante Verwandlung. Löst man denselben in concentrirter Salpetersäure (von 1,5 specif. Gewicht.) und setzt hierauf Schwefelsäure zu, so scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Stoff, Nitromannit, $C_{12}H_8X_6O_{12}$, aus:

$$C_{12}H_{14}O_{12} + 6\,(HO\,.\,NO_5) = C_{12}H_8N_6O_{36} + 12\,HO.$$

Derselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber in kochendem Alkohol und in Aether leicht auf, woraus er in feinen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Beim vorsichti-

gen Erhitzen schmilzt er unzersetzt, stärker erhitzt, verbrennt er mit schwacher Verpuffung.

Durch einen kräftigen Schlag entzündet er sich und verbrennt unter heftigem Knall. Man hat ihn als Ersatzmittel des Knallquecksilbers in Zündhütchen mit Vortheil angewendet. Durch Behandlung mil Schwefelwasserstoff lässt sich der Nitromannit wieder in Mannit zurückführen.

Mit Salpetersäure gekocht, liefert der Mannit Zuckersäure und Oxalsäure.

Der Mannit vereinigt sich beim Erhitzen mit organischen Säuren auf 200° C., unter Austreten von Wasser, zu neutralen, den Glyceriden ähnlichen Verbindungen, welche durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien sich wieder in die ursprüngliche Säure und Mannitan spalten lassen. Wie bei den Glyceriden hat man dreierlei Verbindungen dargestellt, welche enthalten:

1 Aeq. Mannit + 1 Aeq. Säurehydrat — 2 Aeq. Wasser
1 Aeq. Mannit + 2 Aeq. Säurehydrat — 4 Aeq. Wasser
1 Aeq. Mannit + 3 Aeq. Säurehydrat — 6 Aeq. Wasser.

Dulcit: $C_{12}H_{14}O_{12}$.

496. Eine aus Madagascar stammende, ihrer Herkunft nach sonst unbekannte Substanz, enthält einen mannitartigen Stoff, den man Dulcose oder Dulcit genannt hat. Er bildet grössere Krystalle des monoklinometrischen Systems, die schwach süss schmecken, bei 190° C. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Er ist fast unlöslich in siedendem Weingeist und wird nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. Im Uebrigen verhält er sich dem Mannit gleich, ist namentlich nicht gährungsfähig und wirkt nicht auf polarisirtes Licht.

Ein aus den Algen dargestellter, mit Mannit gleich zusammengesetzter Körper wurde Phycit genannt. Die Eigenthümlichkeit dieses Stoffs ist noch nicht vollständig dargethan.

Quercit: $C_{12}H_{12}O_{10}$.

497. Es ist ein in den Eicheln enthaltener, süss schmeckender Stoff. Er krystallisirt in farblosen, schönen Prismen, schmilzt bei 235° C. unter Ausstossung eines krystallinisch sich verdichtenden Dampfes. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert er nur Oxalsäure; mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu einer gepaarten Säure, die mit Kalk ein lösliches, unkrystallinisches

Salz liefert. Mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man Nitroquercit, eine wie Nitromannit detonirende Verbindung, die aber nicht krystallisirt, sondern harzartig erscheint. Im Uebrigen gleichen die Reactionen des Quercits denen des Mannits; beide unterscheiden sich ihren Formeln nach durch 2 Aeq. Wasser. Der Quercit ist mit Mannitan isomer.

Pinit: $C_{12}H_{12}O_{10}$.

498. Der Pinit wird von der in Australien wachsenden *Pinus lambertiana* ausgesondert. Er krystallisirt in harten, weissen, strahligen Warzen, löst sich leicht in Wasser, fast nicht in absolutem Alkohol. Die Lösung schmeckt wie Candiszucker, wirkt rechts circulärpolarisirend, reducirt alkalische Kupferoxydlösung nicht (auch nicht nach Behandlung mit Säuren), und wird durch Hefe nicht in Gährung versetzt.

Mit ammoniakalischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd giebt er einen Niederschlag, $C_{12}H_{12}O_{10} + 4\,PbO$.

VII. Mit Zucker gepaarte Stoffe (Glucoside).

499. Diese in den Pflanzen sehr verbreiteten Stoffe sind durch die Eigenschaft charakterisirt, durch Einwirkung von Säuren, Alkalien, sowie durch Fermente in Zucker und in einen zweiten Stoff sich zu spalten, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden.

Der hierbei auftretende Zucker scheint gewöhnlich mit dem Traubenzucker identisch zu sein; häufig wird aber auch Fruchtzucker (Glucose) erhalten, der beim längeren Stehen sich in Traubenzucker verwandelt. In einzelnen Fällen hat man auch Zuckerarten erhalten, die von diesen beiden verschieden sich zeigten, und z. B. keine Wirkung auf polarisirtes Licht hatten.

Die neben Zucker bei der Zersetzung der Glucoside auftretenden Stoffe sind sehr verschiedenartig; gewöhnlich sind es schwache Säuren oder indifferente Stoffe. In Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit sind viele dieser Glucoside lange nicht bemerkt worden, und man hat nur ihre Zersetzungsproducte aus den Pflanzen dargestellt. Ausser den im Folgenden zu beschreibenden Glucosiden werden wir später bei den Farbstoffen noch einige erwähnen. Keines von den in der Natur vorkommenden Glucosiden ist bis jetzt künstlich dargestellt worden. Dagegen hat man ähnliche Verbindungen durch Erhitzen von Zucker mit einigen organischen Säuren künstlich erhalten, so dass es zu erwarten ist, dass man auch die natürlichen Glucoside künstlich darzustellen lernen wird.

Gerbstoffe oder Gerbsäuren.

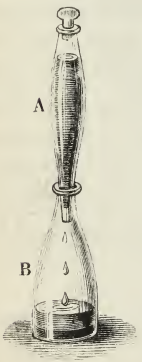
500. In sehr vielen Pflanzen findet sich ein Stoff, welcher sauer reagirt, zusammenziehend schmeckt und beim Vermischen

mit Eisenoxydsalzen eine schwarze oder grüne Färbung bewirkt. Derselbe wird durch Leim gefällt und von der thierischen Haut aufgenommen, welche dadurch in Leder übergeht. Man hat diesen Stoff früher Gerbstoff genannt und denselben aus verschiedenen Pflanzen dargestellt als identisch betrachtet, während man jetzt viele verschiedene Gerbstoffe unterscheidet und sie nach den Rohstoffen, in welchen sie besonders charakterisirt sind, benennt. Obgleich bis jetzt nur in einzelnen Gerbsäuren, der Galläpfelgerbsäure namentlich, die Gegenwart von Zucker (oder vielmehr ein Stoff, der durch Aufnahme von Wasser in Zucker übergeht) nachgewiesen ist, so lässt sich doch bei der Uebereinstimmung in den übrigen chemischen Eigenschaften mit Sicherheit auch für die übrigen Gerbstoffe eine entsprechende Zusammensetzung annehmen.

Galläpfel-Gerbsäure: $C_{54}H_{22}O_{34} = 3\,HO \,.\, C_{54}H_{19}O_{31}$.

501. Diese Gerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln (bekanntlich Auswüchse aus den Zweigen von *Quercus infectoria*, verursacht durch das Eierlegen der Gallwespen). Dieselbe Säure findet sich auch im Sumach (*Rhus coriaria*), sowie in den chinesischen Galläpfeln. Man stellt sie am leichtesten aus den Galläpfeln dar, indem man diese gepulvert in einen Scheidetrichter *A* (Fig. 31) bringt, dessen Spitze durch Baumwolle lose verschlossen ist, und den man in eine Flasche *B* mit eingeriebenem Halse steckt. Man giesst auf die Galläpfel gewöhnlichen, Alkohol und Wasser enthaltenden, Aether, welcher allmälig durchsickert und sich in der Flasche *B* ansammelt. In dieser theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere dünnflüssige ist Aether, welcher wenig Gerbsäure, aber einige andere Stoffe gelöst enthält; die untere syrupdicke Schicht, von schwach brauner Farbe, ist eine concentrirte wässerige Lösung von ätherhaltiger Gerbsäure. Man verdunstet aus letzterer Schicht den Aether und trocknet die hinterbleibende Gerbsäure im leeren Raum über Schwefelsäure. Statt des wasserhaltigen Aethers kann man zum Ausziehen der Galläpfel auch eine Mischung von Aether und Alkohol anwenden, durch dessen Verdunsten man die Gerbsäure, obgleich weniger rein, erhält.

Fig. 31.



Die Gerbsäure ist eine farblose unkrystallinische glänzende Masse, welche keinen Geruch, aber einen stark adstringirenden, nicht bitteren Geschmack besitzt. Gewöhnlich ist sie schwachgelb gefärbt, weil sie sich beim Abdampfen ihrer Lösung verändert. In Alkohol ist sie leicht löslich, weniger in wasserfreiem Aether. Auf Zusatz von wenig Wasser theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten; die obere ist Aether, welcher sehr wenig Gerbsäure enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Wasser und die untere syrupdicke Schicht ist hauptsächlich Gerbsäure, mit wenig Wasser und Aether. In reinem Wasser ist die Gerbsäure äusserst leicht löslich, wird aber durch Zusatz vieler Körper, welche die Löslichkeit der Gerbsäure vermindern, aus der concentrirten wässerigen Lösung gefällt; so durch viele Alkalisalze (z. B. Chlorkalium, Chlornatrium, essigsaures Kali, nicht durch Salpeter) durch Säuren (z. B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, nicht durch Essigsäure u. a.) und selbst durch Aether. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie einen schwarzblauen Niederschlag, $Fe_2O_3 . C_{54}H_{10}O_{31}$, weiss dagegen fällt sie Brechweinstein, fast alle Alkaloïde, Stärkmehl, Eiweiss und Leim.

Am vollständigsten wird die Gerbsäure aus ihrer wässerigen Lösung entfernt, wenn man ein Stück Haut oder Blase hineinlegt, welches die Gerbsäure vollständig aufnimmt.

Die Gerbsäure vereinigt sich mit den Basen in sehr wechselnden Verhältnissen, zu theils löslichen, meistens aber unlöslichen Salzen, welche an der Luft sehr bald sich färben und zersetzen, besonders bei Ueberschuss von Basis. Durch Bleizucker kochend gefällt, erhält man einen gelblichen Niederschlag, von der Zusammensetzung $3\,PbO . C_{54}H_{19}O_{31} + 6\,PbO$.

Die Gerbsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in Zucker und Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$:

$$C_{54}H_{22}O_{34} + 8\,HO = 3\,(C_{14}H_6O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Dieselbe Veränderung erleidet die Gerbsäure auch beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung, wobei indessen der Zucker selbst eine weitere Zersetzung erleidet. In den Galläpfeln findet sich ein Ferment, welches dieselbe Zerlegung der Gerbsäure bewirkt, später aber eine Alkoholgährung des Zuckers veranlasst.

Die auf gewöhnliche Weise dargestellte Gerbsäure enthält noch genug von diesem Ferment beigemengt, um in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Veränderung zu

erleiden; doch erfolgt sie weit rascher auf Zusatz von Galläpfelpulver. Wenn hierbei gleichzeitig die Luft Zutritt hat, so verwandelt sich ein Theil der Gallussäure in Ellagsäure, $C_{14}H_3O_8$:

$$C_{14}H_6O_{10} + O = C_{14}H_3O_8 + 3\,HO.$$

Beim Erhitzen auf 250° C. zersetzt sich die Gerbsäure in Pyrogallussäure ($C_{12}H_6O_6$), Melangallussäure ($C_{12}H_4O_4$) und Kohlensäure:

$$C_{54}H_{22}O_{34} = 3\,C_{12}H_6O_6 + C_{12}H_4O_4 + 6\,CO_2.$$

Durch dieses Verhalten lässt sich die Galläpfelgerbsäure von anderen Gerbsäuren unterscheiden.

502. Gallussäure: $C_{14}H_6O_{10} + 2\,HO$. Diese Säure lässt sich am leichtesten mittelst des Gährungsprocesses aus der Gerbsäure gewinnen, indem man angefeuchtete gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von 20 bis 30° C. bei Zutritt von Luft stehen lässt. Die Gallussäure ist aber auch schon fertig gebildet im Pflanzenreich enthalten, in sehr geringer Menge in den Galläpfeln, in grösserer aber in anderen Pflanzen, z. B. in den Mangokörnern, Divi-Divi u. s. w. Man behandelt diese Stoffe mit kochendem Wasser, worauf beim Erkalten die Gallussäure auskrystallisirt, die man noch durch Kochen mit Thierkohle von Farbstoff befreit.

Die Gallussäure krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln, die bei 100° C. 2 Aeq. Wasser verlieren. Sie ist in 3 Thln. kochendem, aber erst in 100 Thln. kaltem Wasser löslich, löst sich leicht in Alkohol, sowie auch in Aether. Die Lösungen schmecken schwach säuerlich und zusammenziehend. Sie fällt nicht die Leimlösung, giebt aber mit Eisenoxydsalzen eine tief blaue Färbung.

Mit den Basen bildet die Gallussäure sehr verschiedenartige Salze, in welchen 1, 2 oder 3 Aeq. Metalloxyde vorhanden sind. In einem basischen Bleisalz dagegen sind 4 Aeq. Bleioxyd enthalten. Bei überschüssiger Basis ziehen diese Salze schnell aus der Luft Sauerstoff an und färben sich braun oder schwarz. Aus Gold- und Silberlösung fällt Gallussäure die Metalle regulinisch. Dies begründet die Anwendung der Gallussäure in der Photographie.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gallussäure beim Erwärmen gelöst, und auf Zusatz von Wasser schlägt sich Rothgallussäure, $C_{14}H_4O_8$, in rothbraunen krystallinischen Körnern nieder. Erhitzt man trockne Gallussäure im Oelbad auf 210 bis 215° C., so zersetzt sie sich vollständig, ohne einen Rück-

stand zu hinterlassen, in Kohlensäure und Pyrogallussäure (Brenzgallussäure), $C_{12}H_6O_6$, welche letztere in schneeweissen Krystallen sublimirt:

$$C_{14}H_6O_{10} = 2\,CO_2 + C_{12}H_6O_6.$$

Die Pyrogallussäure schmeckt bitter und röthet nicht Lackmus; sie schmilzt bei 115° C. und siedet bei 210° C. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, leichter noch in Alkohol und in Aether. Mit Alkalien zusammengebracht, zieht sie mit grösster Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft an und färbt sich braun oder schwarz, weshalb man sie zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen anwendet. Sie reducirt die edlen Metalle leicht aus ihren Auflösungen und färbt Eisenoxydullösung schwarzblau. Sie wird wie die Gallussäure in der Photographie angewendet.

Wird die Gallussäure rasch auf 240 bis 250° C. erhitzt, so entweicht gleichzeitig Wasser und Kohlensäure, und in der Retorte bleibt eine braune Masse zurück, welche man Melangallussäure (Gallhuminsäure), $C_{12}H_4O_4$, genannt hat:

$$C_{14}H_6O_{10} = C_{12}H_4O_4 + 2\,HO + 2\,CO_2.$$

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löst sich aber in Alkalien auf.

503. Ellagsäure, $C_{14}H_3O_8 + 2\,HO$. Lässt man einen Galläpfelauszug längere Zeit an der Luft stehen, so bildet sich neben Gallussäure Ellagsäure, die man durch Behandlung mit kochendem Wasser trennt, worin die Gallussäure sich löst, während die Ellagsäure ungelöst zurückbleibt. Man zieht letztere mit verdünnter Kalilauge aus und schlägt sie aus der Lösung mit Salzsäure nieder. Die Ellagsäure findet sich aber auch fertig gebildet in der Natur, nämlich in gewissen Bezoaren, den Darmconcretionen mancher pflanzenfressenden Thiere, besonders der wilden Ziege in Persien. Die Ellagsäure ist ein blassgelbes Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Sie reagirt sauer und löst sich in Alkalien, sowie auch in kohlensauren Alkalien auf. Die krystallisirte Säure enthält 2 Aeq. Krystallwasser, welche sie bei 100° C. verliert. Beim Erhitzen wird sie verkohlt.

Moringerbsäure: $C_{18}H_8O_{10}$, oder $C_{60}H_{28}O_{34}$.

504. Im Gelbholze (*Morus tinctoria*) ist eine eigenthümliche gelbgefärbte Säure enthalten, die man nach dem Auskochen der inneren Theile des Holzes mit Wasser bei dem Erkalten

der Lösung in Krystallen ausgeschieden erhält. Sie kommt in vielen Beziehungen mit den Gerbstoffen überein, obwohl es nicht erwiesen ist, dass sie gleichfalls zu den gepaarten Zuckerverbindungen gehört.

Die Moringerbsäure ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver von süsslich zusammenziehendem Geschmack; in Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich. Mit Eisenoxydullösung giebt sie einen grünschwarzen Niederschlag. Bei dem Erhitzen schmilzt sie und liefert ein flüchtiges Product, Brenzmorinsäure oder Oxyphensäure (505.) genannt.

Das Gelbholz enthält noch einen anderen Stoff, den man Morinsäure oder Morin, $C_{14}H_6O_8$, genannt hat. Die Morinsäure erhält man, in Verbindung mit Kalk, aus dem Holz durch Ausziehen mit kochendem Wasser, Auflösen des beim Erkalten niederfallenden Bodensatzes in kochendem Alkohol, und Fällen mit Wasser, wobei sich morinsaurer Kalk in schwefelgelben Krystallen abscheidet, den man durch Oxalsäure zersetzt. Die Morinsäure wird in Weingeist gelöst und durch Wasser gefällt. Sie ist ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Eisenoxydulsalze fällt sie olivengrün, die edlen Metalle reducirt sie aus ihren Salzen. Bei dem Erhitzen liefert sie Brenzmorinsäure, wodurch ihr Zusammenhang mit der Moringerbsäure hervortritt.

505. Brenzmorinsäure (Oxyphensäure, Brenzcatechin), $C_{12}H_6O_4$. Diese schwach saure Substanz tritt bei der Zersetzung verschiedener Stoffe in der Wärme auf, man hat sie aus Moringerbsäure, Morinsäure, Catechusäure, Kino und Peucedanin (550.) durch trockne Destiliation erhalten; sie findet sich in geringer Menge im rohen Holzessig.

Man erhält sie in farblosen Krystallen, die bei 111° C. schmelzen, schon bei gelindem Erwärmen sublimiren, aber erst bei etwa 240° C. sieden. Sie ist leicht in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Die wässerige Lösung reducirt Gold- und Silbersalze und scheidet Kupferoxydul aus alkalischen Lösungen von Kupferoxyd ab. Eisenoxydsalze färbt sie tief grün. Alkalische Lösungen derselben färben sich an der Luft erst grün, dann braun.

Wenig bekannte Gerbsäuren.

506. Wir erwähnen nur kurz eine Anzahl anderer der Galläpfel-Gerbsäure ähnliche Stoffe, welche man aus verschiedenen Pflanzen dargestellt, aber noch nicht genauer untersucht hat.

Die Formeln und Verwandlungen dieser Stoffe sind noch unbekannt.

507. Chinagerbsäure ist in den Chinarinden in Verbindung mit organischen Basen enthalten, und wird durch Auslaugen mit angesäuertem Wasser in Lösung erhalten, und durch Magnesia nebst den Basen gefällt. Der Niederschlag wird in Essigsäure gelöst, durch basisch essigsaures Bleioxyd die Gerbsäure gefällt, und daraus durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt sie als gummiartige, gelbliche Masse.

Sie fällt die Leimlösung und färbt Eisenoxydlösung grün.

508. Kaffeegerbsäure, nennt man die in den Kaffeebohnen enthaltene Gerbsäure; dieselbe findet sich wahrscheinlich auch im Paraguay-Thee. Man zieht Kaffeebohnen mit Alkohol aus, setzt Wasser zu und fällt nach dem Kochen mit essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf die Gerbsäure als gelbliche, brüchige Masse beim Eindampfen der Lösung erhalten wird. Sie fällt nicht die Leimlösung und färbt Eisenoxydsalze grün. Die Lösung dieser Gerbsäure in überschüssigem Ammoniak färbt sich an der Luft grün, indem eine eigenthümliche Säure (Viridinsäure) entsteht.

509. Kinogerbsäure und Catechugerbsäure hat man Gerbsäuren genannt, welche, aus Kino (der eingetrocknete Saft von *Pterocarpus arinaceus* oder von *Coccoloba uvifera*) oder Catechu (der eingedampfte Auszug des Holzes von *Mimosa Catechu* und anderen Pflanzen) dargestellt, die Eigenschaft zeigen, Leimlösung zu fällen.

Diese beiden Gerbsäuren sind gummiartig, leicht veränderlich, aber noch sehr wenig bekannt; sie färben Eisenoxydsalze grün. In dem Catechu findet sich neben Catechugerbsäure noch eine schwache, krystallisirbare Säure, Catechusäure oder Catechin genannt. Ihre Formel ist wahrscheinlich, $C_{34}H_{18}O_{14} + 6HO$.

Zu ihrer Darstellung zieht man Catechu zuerst mit kaltem Wasser aus und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Catechusäure in Krystallen ab, die durch Behandlung mit Thierkohle entfärbt werden.

Die Catechusäure bildet feine weisse Nadeln, die geruchlos und fast geschmacklos sind, aber schwach sauer reagiren. Sie ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, sehr wenig in kaltem Wasser. Schon bei 100° C. verliert sie das Kry-

stallwasser, färbt sich aber dabei gelb; sie schmilzt bei 217° C. unter Verlust von 1 Aeq. Wasser und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Kohlensäure, Wasser und brenzlichen Oelen in Brenzcatechin (505.), $C_{12}H_6O_4$, welches in farblosen glänzenden Blättern, ähnlich wie Benzoësäure, sublimirt.

Weitere Glucoside.

Salicin: $C_{26}H_{18}O_{14}$.

510. Es findet sich in den bitterschmeckenden Weidenrinden, im Biebergeil und in manchen Pappelrinden. Kocht man Weidenrinde mit Wasser aus, engt die Lösung unter Zusatz von Bleioxydhydrat ein und schlägt endlich das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff nieder, so krystallisirt aus der syrupdicken Flüssigkeit das Salicin in farblosen bitterschmeckenden Krystallen, die in kochendem Wasser äusserst leicht, schwierig in kaltem Wasser löslich sind. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Aether. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab; beim Erhitzen schmilzt es bei 120° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das Salicin liefert durch die Einwirkung verschiedener Agentien eine Reihe von Producten, die wir kurz betrachten wollen.

In Berührung mit dem aus süssen Mandeln darstellbaren Ferment, Synaptase oder Emulsin (647.) genannt, zerfällt es in Saligenin, $C_{14}H_8O_4$, und Traubenzucker (Glucose):

$$C_{26}H_{18}O_{14} + 2\,HO = C_{14}H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

1 Thl. Emulsin ist hinreichend, um 20 Thle. Salicin in dieser Weise bei 20 bis 30° C. nach 10 bis 12 Stunden zu zersetzen. Das Saligenin, welches man in dem Salicin mit Zucker gepaart annehmen kann, wird durch Schütteln mit Aether von der Zuckerlösung getrennt und durch Verdunsten des Aethers in glänzenden rhombischen Krystallblättern gewonnen. Es ist schwer löslich in kaltem, sehr leicht aber in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Alle Producte, welche bei der Zersetzung des Salicins auftreten, lassen sich theils von der Verwandlung des Saligenins, theils von der des Zuckers ableiten.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Saligenin beim Erwärmen in Saliretin, $C_{14}H_6O_2$, verwandelt, welches als harzartige unlösliche Masse sich abscheidet. Unter denselben Umständen liefert das Salicin gleichfalls Saliretin und Glucose.

Durch Behandlung mit Chromsäure wird das Saligenin in salicylige Säure übergeführt:

$$C_{14}H_8O_4 + 2O = C_{14}H_6O_4 + 2HO.$$

Dieselbe Umwandlung erleidet das Salicin, nur wird dabei gleichzeitig der Zucker in Ameisensäure verwandelt.

Durch verdünnte Salpetersäure erleidet das Salicin eine eigenthümliche Veränderung, indem das Saligenin, ohne aus der Verbindung mit Zucker zu treten, in salicylige Säure übergeführt wird. Schüttelt man 1 Thl. Salicin mit 10 Thln. Salpetersäure von 1,16 specif. Gewicht, so löst es sich in der Kälte allmälig auf, und nach einigen Tagen scheiden sich kleine weisse Nadeln von Helicin, $C_{26}H_{16}O_{14} + 2HO$, ab. Das Helicin ist in warmem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Bei 100° C. verliert es 2 Aeq. Krystallwasser und schmilzt bei 175° C. Durch Säuren oder Alkalien, besonders leicht aber auch durch Emulsin oder Bierhefe, zersetzt es sich in salicylige Säure und in Glucose:

$$C_{26}H_{16}O_{14} + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Durch Behandlung mit wässerigem Chlor wird das Helicin in Chlorhelicin, $C_{26}H_{15}ClO_{14} + 4HO$, verwandelt, welches, durch Emulsin zerlegt, neben Zucker chlorsalicylige Säure, $C_{14}H_5ClO_4$, liefert.

Das Salicin liefert, mit Salpetersäure von verschiedener Stärke oder verdünnter Salpetersäure, welche Untersalpetersäure enthält, behandelt, verschiedenartige Producte. Mit starker Salpetersäure erhält man in der Kälte Nitrosalicylsäure, $C_{14}H_5XO_6$, beim Kochen aber Pikrinsäure, $C_{12}H_3X_3O_2$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure neben Oxalsäure.

Populin: $C_{40}H_{22}O_{16} + 4HO$.

511. In der Rinde und in den Blättern der Espe (*Populus tremula*) kommt ein farbloser krystallinischer Stoff neben Salicin vor, den man wie das Salicin gewinnt und von letzterem durch Ausfällen mittelst kohlensaurem Kali trennt. Das so dargestellte Populin besitzt einen süssen Geschmack, ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol, sowie auch in Säuren, woraus es durch Alkalien gefällt wird. Das Populin wird durch Kochen mit Barytwasser in Salicin und Benzoësäure zerlegt:

$$C_{40}H_{22}O_{16} + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_{26}H_{18}O_{14}.$$

Mit Salpetersäure liefert es unter Austritt von 2 Aeq. Wasserstoff, Benzohelicin, $C_{40}H_{20}O_{16}$, das in kurzen Prismen krystallisirt und dem Helicin sich ähnlich verhält. Man kann hier-

nach das Populin als eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker ansehen:

$$C_{40}H_{22}O_{16} + 4HO = C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Benzohelicin ist in ähnlicher Weise eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure, salicyliger Säure und Zucker:

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{16}}_{\text{Benzohelicin}} + 4HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{salicylige Säure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}}.$$

Phloridzin: $C_{42}H_{24}O_{20} + 4HO$.

512. Das Phloridzin findet sich in der Wurzelrinde von Aepfel-, Birn- und anderen Obstbäumen, und wird durch Auskochen mit Weingeist ausgezogen und durch Verdunsten krystallisirt erhalten. Zur Reinigung löst man es in warmem Wasser auf, fällt durch basisch essigsaures Bleioxyd beigemengte Stoffe und scheidet aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das gelöste Bleioxyd aus, worauf beim Eindampfen das Phloridzin in farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist in Alkohol, Aether und kochendem Wasser sehr leicht löslich, schwierig in kaltem Wasser. Es schmeckt anfangs bitter, dann astringirend. Bei dem Erhitzen verliert es 4 Aeq. Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es vereinigt sich mit den Basen und geht mit Silberoxyd und Bleioxyd lösliche Verbindungen ein.

Durch die Einwirkung des Sauerstoffs erleidet eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Phloridzin eine merkwürdige Veränderung. Die anfangs farblose Lösung nimmt eine intensiv violette Purpurfarbe an, welche von der Bildung von Phloridzeïn, $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$, herrührt:

$$C_{42}H_{24}O_{20} + 2NH_3 + 6O = C_{42}H_{30}N_2O_{26}.$$

Das Phloridzeïn löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe auf, die durch Säuren roth gefärbt wird. Durch Reductionsmittel lässt sich das Phloridzein entfärben, es färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth.

Das Phloridzin ist gleichfalls eine gepaarte Zuckerverbindung, indem es bei dem Kochen mit verdünnten Säuren in Phloretin und Glucose zerfällt:

$$C_{42}H_{24}O_{20} + 2HO = C_{30}H_{14}O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Phloretin, $C_{30}H_{14}O_{10}$, scheidet sich in weissen krystallinischen Blättchen aus, die in Wasser und Aether wenig, in Weingeist dagegen leicht löslich sind.

Das Phloretin löst sich in Alkalien leicht auf; beim Kochen mit überschüssigem Kali oder mit Barythydrat zerfällt es in Phloretinsäure, $C_{18}H_{10}O_6$, und Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6$:

$$C_{30}H_{14}O_{10} + 2HO = C_{18}H_{10}O_6 + C_{12}H_6O_6.$$

Die Phloretinsäure, $HO.C_{18}H_9O_5$, bildet lange, farblose Krystallnadeln; sie ist in kochendem Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Eisenchlorid färbt sie grün, mit den meisten Basen bildet sie lösliche, leicht krystallisirbare Salze, die meist auch in Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Die Phloretinsäure ist der Anisylsäure homolog und isomer mit der Aethersalicylsäure.

Phloroglucin, $C_{12}H_6O_6 + 4HO$. Es lässt sich von den Salzen der Phloretinsäure durch Ausziehen mit Aether trennen, und krystallisirt beim Verdunsten in farblosen Prismen. In kochendem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es schmeckt sehr süss, verliert beim Erwärmen 4 Aeq. Wasser und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Brom bildet es ein leicht krystallisirendes Substitutionsproduct: $C_{12}H_3Br_3O_6$.

Quercitrin: $C_{36}H_{19}O_{21}$.

513. Quercitrin hat man den aus Quercitron (Rinde von *Quercus tinctoria*) dargestellten krystallinischen Stoff genannt; mit ihm identisch ist wahrscheinlich die aus den Blättern von *Ruta graveolens* dargestellte, sogenannte Rutinsäure; auch in den Kappern und den chinesischen Gelbbeeren scheint dasselbe vorzukommen.

Zur Darstellung desselben kocht man Quercitron mit Weingeist aus, fällt die Gerbsäure mit Leimlösung, und erhält beim Verdunsten unter Zusatz von Wasser das Quercitrin in kleinen gelben Krystallen, die kaum in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Es schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Quercetin, $C_{24}H_9O_{11}$, und Zucker zerlegt:

$$C_{36}H_{19}O_{21} + 2HO = C_{24}H_9O_{11} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Quercetin, $C_{24}H_9O_{11}$, scheidet sich in mikroskopischen gelben Nadeln ab. In kochendem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Alkalien. Eisenchlorid färbt es wie auch Quercitrin grün.

Der bei der Zerlegung des Quercitrins freiwerdende Zucker ist nicht mit Traubenzucker identisch; er wirkt nicht cirkulärpolarisirend und reducirt weniger Kupferoxyd als dieser.

Aesculin: $C_{42}H_{24}O_{26}$.

514. Es findet sich in der Rinde der Rosskastanie (*Aesculus hippocastanum*); man zieht sie mit Wasser aus, fällt andere Stoffe mit essigsaurem Bleioxyd und verdunstet das von überschüssigem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat, wobei das Aesculin langsam auskrystallisirt. Es bildet farblose Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, leicht in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind. Die wässerige Lösung fluorescirt in hohem Grad (Schillerstoff). Es schmilzt bei 160° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Durch verdünnte Säuren, sowie durch Synaptase, wird es in Aesculetin ($C_{18}H_6O_8$) und Zucker zerlegt:

$$C_{42}H_{24}O_{26} + 6\,HO = C_{18}H_6O_8 + 2\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Aesculetin bildet farblose Krystallblättchen, ist in Wasser und Alkohol in der Kälte nur wenig, beim Kochen leichter löslich. Die Lösung fluorescirt, doch weniger als die des Aesculins. Es schmilzt bei 270° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Eisenoxydsalze färben es grün; alkalische Kupferoxydlösung wird zu Oxydul reducirt.

Amygdalin: $C_{40}H_{27}NO_{22} + 6\,HO$.

515. In den Kernen vieler Pflanzen der *Drupaceae*, wie z. B. in Aprikosen, Kirschen und namentlich den bitteren Mandeln (nicht in den süssen), ferner in den Blättern und jungen Trieben, sowie auch der Rinde vieler Pflanzen derselben Familie (z. B. Kirschlorbeer, Traubenkirsche u. s. w.) kommt das Amygdalin in grösserer oder geringerer Menge vor. Man gewinnt es aus den durch Auspressen von Oel befreiten bitteren Mandeln durch Auskochen mit Alkohol, Eindampfen und Fällen der concentrirten Lösung durch Zusatz von Aether.

Das Amygdalin bildet glänzend weisse Krystallschuppen, ist geruchlos, von schwach bitterem Geschmack und löst sich leicht in Wasser und kochendem Weingeist, nicht in Aether auf. Es enthält 6 Aeq. Krystallwasser, die es leicht verliert. In Berührung mit dem, sowohl in den süssen, als auch in den bitteren Mandeln enthaltenen Ferment, Synaptase oder Emulsin, zerfällt es bei mittlerer Temperatur schnell unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure:

$$C_{40}H_{27}NO_{22} + 4\,HO = 2\,(C_{12}H_{12}O_{12}) + C_{14}H_6O_2 + C_2NH.$$

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung,

so dass das Amygdalin unzersetzt bleibt. Es folgt hieraus das Verfahren, welches man bei einer vortheilhaften Darstellung von Bittermandelöl aus bitteren Mandeln einzuhalten hat. Man muss die zerstossenen Mandeln zuerst mit kaltem Wasser zusammenbringen und hierauf langsam zum Sieden erwärmen.

Beim Kochen des Amygdalins mit Alkalien entweicht der Stickstoff in Form von Ammoniak, und es entsteht Amygdalinsäure, $C_{40}H_{26}O_{24}$, welche als eine gummiartige sauerschmeckende Substanz gewonnen wird. Die Amygdalinsäure lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Zucker mit Mandelsäure, $C_{16}H_8O_6$, betrachten. Die Mandelsäure kann man aus Amygdalin oder aus einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure durch Kochen mit Salzsäure darstellen, wobei in ersterem Falle der Zucker abgeschieden, und in letzterem Falle die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird, welche erstere mit dem Bittermandelöl in Verbindung tritt:

$$C_{14}H_6O_2 + C_2NH + 4HO = C_{16}H_8O_6 + NH_3.$$

Aus der eingedampften Masse zieht man die Mandelsäure durch Aether aus, und erhält beim Verdunsten farblose Krystalle, die beim Erhitzen sich zersetzen. Die Mandelsäure ist eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit Bittermandelöl:

$$C_{16}H_8O_6 = C_{14}H_6O_2 + C_2H_2O_4.$$

Durch Säuren wird sie nicht zersetzt, aber durch Oxydationsmittel liefert sie die Producte, welche Ameisensäure und Bittermandelöl für sich geben. Beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entwickelt sich sogleich Bittermandelöl.

Convolvulin (Rhodeoretin) $C_{62}H_{50}O_{32}$.

516. Die Jalappawurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) enthält als wirksamen Bestandtheil einen Stoff, den man durch Ausziehen mit Weingeist in Lösung erhält und, nachdem man durch Behandeln mit Knochenkohle unter Zusatz von Wasser gefärbte Stoffe entfernt hat, durch Eindampfen der Lösung als ein gelbliches Harz gewinnt. Dieses Convolvulin (Rhodeoretin) wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen durch Zusatz von Aether rein erhalten. Es sieht wie Gummi aus, schmilzt bei 150° C. und zersetzt sich in wenig höherer Temperatur. Es ist geruchlos und geschmacklos, von schwach saurer Reaction. In Wasser ist es nur wenig löslich, sehr leicht in Weingeist, nicht in Aether; auch in verdünnten Säuren löst es sich leicht auf, durch concentrirte wird es zersetzt. In Alkalien löst es sich leicht, erleidet aber

eine Umänderung, indem es dadurch in Convolvulinsäure (Rhodeoretinsäure), $3\,HO\,.\,C_{62}H_{50}O_{32}$, übergeführt wird. Man erhält diese Säure durch Kochen von Convolvulin mit Barytwasser, Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung im Wasserbade, wobei sie als eine gummiartige Masse hinterbleibt, die zwischen 100 bis 120° C. schmilzt. In Wasser und Weingeist löst sie sich in jedem Verhältniss auf, nicht in Aether. Sie reagirt stark sauer und bildet mit den Basen zwei Salzreihen, welche 1 oder 2 Aeq. Metalloxyd enthalten. Die Salze sind sämmtlich gummiartige Massen, die nach Quitten riechen. Bei der Entstehung der Convolvulinsäure we den 3 Aeq. Wasser in die Verbindung aufgenommen.

Das Convolvulin und die Convolvulinsäure sind gepaarte Zuckerverbindungen. Durch Emulsin, sowie auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, erhält man daraus Zucker und Convolvulinol, $C_{26}H_{24}O_6$, HO, welches, mit Alkalien behandelt, Convolvulinolsäure, $C_{26}H_{24}O_6$, giebt. Auf Zusatz von Säuren scheidet sich letztere Säure in weissen, feinen Krystallen aus, die zwischen 40 bis 50° C. schmelzen und sich fettig anfühlen. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in Aether, besonders leicht aber in Alkohol. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie, wie auch das Convolvulin, roth gefärbt. Mit 1 Aeq. Basis bildet sie neutrale krystallisirbare Salze. Behandelt man sie mit Salpetersäure in der Wärme, so liefert sie eine der Brenzölsäure (202.) isomere, vielleicht gar damit identische Säure, die sogenannte Ipomsäure, $C_{20}H_{18}O_8$, welche mit 2 Aeq. Basis neutrale Salze bildet. Das Convolvulin liefert beim Kochen mit Salpetersäure dieselbe Säure, und ausserdem Oxalsäure.

Die Verwandlung des Convolvulins in Zucker und Convolvulinolsäure erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_{62}H_{50}O_{32} + 10\,HO = C_{26}H_{24}O_6 + 3\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Jalappin: $C_{68}H_{56}O_{32}$.

517. Dieser dem Convolvulin homologe Stoff ist in dem Rhizom von *Convolvulus orizabensis* enthalten und wird wie ersteres dargestellt.

Es ist gelblich, harzartig, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; es zeigt weder Geruch noch Geschmack. Beim Kochen mit verdünnten Säuren (sowie durch Alkalihydrate) zerfällt es in Jalappinol und Zucker. Durch starke Basen wird das Jalappin bei gewöhnlicher Temperatur in Jalappinsäure, $C_{68}H_{56}O_{32} + 3\,HO$, übergeführt, welche in Wasser leicht lös-

lich ist und sauer reagirt, aber ebenfalls nicht krystallisirt erhalten wurde. Die Jalappinsäure (oder das Jalappin) zerfällt beim Behandeln mit starken Säuren in Jalappinol und Zucker.

Das Jalappinol, $C_{32}H_{31}O_7$, krystallisirt in blumenkohlartigen, harten Massen, schmilzt bei 62° C., löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Kaustische Alkalien verwandeln das Jalappinol in Jalappinolsäure, $C_{32}H_{30}O_6$, welche gleichfalls krystallisirt und bei 64° C. schmilzt. Sie bildet krystallisirbare Salze. Dieselbe Säure entsteht auch neben Oxalsäure beim Schmelzen von Jalappin und Kalihydrat.

Die Verwandlung des Jalappins in Zucker und Jalappinsäure entspricht der Gleichung:

$$C_{68}H_{56}O_{32} + 10\,HO = C_{32}H_{30}O_6 + 3\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Salpetersäure verwandelt es in Ipomsäure.

VIII. Chromogene und Farbstoffe.

518. Viele ungefärbte organische Stoffe verwandeln sich durch Veränderung ihrer Zusammensetzung in gefärbte Stoffe, welche unter gewissen Umständen den Namen Farbstoffe erhalten. Dies geschieht entweder durch eine Gährung, wobei Zucker oder ähnliche Stoffe entstehen, oder durch Oxydation, oder endlich durch Aufnahme von Ammoniak und gleichzeitig stattfindende Oxydation. Diejenigen Stoffe, aus welchen durch solche Zersetzungen Farbstoffe entstehen, hat man Chromogene genannt. Von vielen Farbstoffen, welche in der Natur nicht fertig gebildet sind, sondern erst in Folge von Veränderungen entstehen, kennt man die Chromogene noch nicht genau; von anderen bekannten Chromogenen sind dagegen die Farbstoffe noch nicht genau untersucht worden. Die Farbstoffe, welche sowohl thierischen als pflanzlichen Ursprungs sein können, sind in ihren Eigenschaften ziemlich abweichend, so dass sie nicht sehr bestimmt charakterisirt werden können.

Sie sind fast alle schwach saurer Natur, und vereinigen sich daher mit Metalloxyden. Insbesondere gross ist ihre Verwandtschaft zu Bleioxyd, Thonerde und Zinnoxyd, womit sie unlösliche Verbindungen bilden, welche gefärbt sind und unter dem Namen Lack in der Malerei angewendet werden. Poröse Kohle, namentlich die Thierkohle, entzieht die meisten Farbstoffe der alkoholischen oder wässerigen Lösung. Durch Behandlung mit Kalilauge wird der Farbstoff wieder unverändert aus der Kohle aufgelöst. In gleicher Weise nimmt die Pflanzen- oder Thierfaser viele Farbstoffe auf und bindet sie. Gegen viele oxydirend wirkende Stoffe verhalten sich die Farbstoffe auf gleiche Weise; Chlor zerstört bei Gegenwart von Wasser die Farbstoffe schnell, indem es sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet und Sauerstoff frei macht, welcher oxydirend einwirkt. In gleicher

Weise verhält sich der Sauerstoff der Luft im Sonnenlicht. Man entfärbt (bleicht) daher die Pflanzenfaser entweder durch Chlor oder durch die Rasenbleiche. Schweflige Säure verbindet sich mit vielen Farbstoffen zu farblosen Verbindungen, in welchen der Farbstoff unzersetzt enthalten ist, so dass er auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder zum Vorschein kommt. In dieser Weise verhalten sich namentlich die rothen und blauen Farbstoffe der Blumenblätter. Andere Farbstoffe werden durch schwefelige Säure auch gebleicht, aber ohne dass man durch Schwefelsäure wieder die ursprüngliche Färbung hervorbringen kann. Die schwefelige Säure hat hierbei dem Farbstoff Sauerstoff entzogen und ihn dadurch verändert. Schüttelt man Lösungen von Farbstoffen mit schwefeliger Säure und Luft, so wird zugleich mit der schwefeligen Säure auch der Farbstoff oxydirt und zerstört.

In der Färberei beruht die Anwendung der Farbstoffe darauf, dass man dieselben auf der organischen Faser (Leinwand, Baumwolle, Seide, Wolle) in der Weise befestigen kann, dass sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich geworden sind; je unlöslicher der Farbstoff auf der Faser ist, desto ächter ist die Farbe. Oft genügt es, das gebleichte Zeug in eine Lösung des Farbstoffs zu bringen, um das Zeug zu färben, wobei durch die Verwandtschaft der Faser zum Farbstoff dieser der Lösung mehr oder weniger vollständig entzogen und fixirt wird; man nennt solche Farbstoffe substantive.

In anderen Fällen wird dagegen die Färbung der Faser durch einen dritten Stoff vermittelt, welcher im Allgemeinen den Namen Beize erhält. Als Beizmittel dienen hauptsächlich Salze von Thonerde, Eisenoxyd oder Kupferoxyd und Zinnchlorür. Alaun und Zinnsalz lassen die Färbung des Farbstoffes unverändert; durch Eisen- und Kupfersalze erhält man andere Farben. Das Beizmittel verbindet sich mit der Faser, so dass man es durch Wasser nicht entfernen kann, ohne jedoch dabei die Form der Faser im geringsten zu verändern. Auch der Farbstoff hat seinerseits Verwandtschaft zu den Beizmitteln, und verbindet sich mit denselben zu unlöslichen Stoffen, so dass durch das Beizmittel der Farbstoff auf der Faser befestigt wird.

Flechtenstoffe.

519. In den verschiedenen Flechten (*Lichenes*) findet sich eine Anzahl eigenthümlicher Stoffe von schwach saurer Natur,

welche bei der Behandlung mit Alkalien, ja selbst beim Kochen mit Alkohol oder Wasser eine Zersetzung erleiden, in welcher eine Säure (meistens Orsellinsäure), und neben dieser gewöhnlich indifferente Körper entstehen. Sie zeigen in dieser Beziehung einige Aehnlichkeit mit den Glucosiden. Die Orsellinsäure, $C_{16} H_8 O_8$, zerfällt indessen leicht selbst wieder in Orcin, $C_{14} H_8 O_4$, und Kohlensäure, nach der Gleichung:

$$C_{16} H_8 O_8 = C_{14} H_8 O_4 + 2 CO_2.$$

In dieser Weise liefern die meisten Flechtensäuren als letztes Product Orcin und nebenbei verschiedene andere Stoffe. Andere Flechtensäuren geben dagegen dem Orcin homologe Stoffe, z. B. Betaorcin, $C_{16} H_{10} O_4$.

Alphaorsellsäure: $C_{32} H_{14} O_{14}$.

520. Diese Säure findet sich in einer südamerikanischen Flechtenart, welche mit *Roccella tinctoria* grosse Aehnlichkeit hat. Man kocht die Flechte mit Kalkmilch aus, scheidet durch Zusatz von Salzsäure die gelöste Flechtensäure ab und krystallisirt diese aus warmem Weingeist um. Die Anwendung von kochendem Weingeist hat man dabei zu vermeiden. Die Säure bildet farblose, sternförmig vereinigte Krystalle, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Chlorkalk färbt sich die Säure tief roth; mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie leicht lösliche krystallisirbare Salze.

Orsellinsäure (Lecanorsäure): $HO . C_{16} H_7 O_7$, oder *) $\left.\begin{matrix} C_{16} H_7 O_6 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Diese Säure tritt als allgemeines Zersetzungsproduct der meisten Flechtensäuren auf.

Kocht man die neutralen Salze der Alphaorsellsäure längere Zeit mit Wasser, so entsteht Orsellinsäure, welche man durch Zusatz von Salzsäure ausfällen kann, $C_{32} H_{14} O_{14} + 2 HO = 2 (C_{16} H_8 O_8)$. Die Säure krystallisirt in farblosen, sauer und bitter schmeckenden Prismen, ist in Wasser und Weingeist löslich und bildet mit Kalk und Baryt neutrale lösliche Salze, z. B. $BaO . C_{16} H_7 O_7$.

Kocht man die Alphaorsellsäure mit Alkohol, so entsteht eine Aethylverbindung der Orsellinsäure, die bei dem Abdampfen

---

*) Die Radicale dieser Verbindungen sind noch gänzlich unbekannt, wir schreiben daher die Formeln derselben nur nach der Analogie mit den genauer bekannten organischen Stoffen.

der Flüssigkeit in nadelförmigen Krystallen zurückbleibt. Dieselbe ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Formel ist: $C_4 H_5 O \,.\, C_{16} H_7 O_7$, oder $\left.\begin{matrix} C_{16} H_7 O_6 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} O_2$.
Man hat diese Verbindung, welche man aus den meisten Flechtensäuren erhält, früher auch Lecanoräther, Erythrinäther oder Pseudoerythrin genannt.

Die Orsellinsäure zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, leichter noch bei der trocknen Destillation, in Orcin und Kohlensäure. Mit Chlorkalk giebt sie vorübergehend eine violette Färbung. Durch Ammoniak wird sie bei Zutritt von Luft tief roth gefärbt.

Betaorsellsäure: $C_{34} H_{16} O_{15}$.

521. Man hat diese Säure in einer am Cap wachsenden Varietät von *Roccella tinctoria* gefunden, und sie daraus wie die vorhergehende Säure dargestellt. Sie bildet farblose Krystalle, und zerfällt beim Kochen mit Wasser, oder noch leichter mit Barytwasser, oder Alkohol in Orsellinsäure und Roccellinin,

$$C_{34} H_{16} O_{15} = C_{16} H_8 O_8 + C_{18} H_8 O_7.$$

Das Roccellinin, $C_{18} H_8 O_7$, bildet weisse haarförmige Krystalle, welche im Wasser selbst beim Kochen unlöslich sind, in Alkohol aber sich lösen. Durch Chlorkalk wird es gelbgrün gefärbt, durch Ammoniak und Luft nicht roth.

Erythrinsäure: $C_{40} H_{22} O_{20}$.

522. Diese Säure wurde in einer Varietät von *Roccella tinctoria* (*fuciformis*) oder in *Roccella Montagnei* gefunden und daraus wie die vorhergehenden Säuren dargestellt. Sie krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich in 240 Thln. kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht auf. Durch Chlorkalk wird sie blutroth gefärbt; auch gegen Ammoniak bei Zutritt von Luft verhält sie sich wie die vorhergehenden Säuren.

Kocht man die Erythrinsäure längere Zeit mit Wasser oder mit Alkohol, oder auch nur kurze Zeit mit Barythydrat, so zerfällt sie in Orsellinsäure und Pikroerythrin, welche beide aber bei fortgesetzter Behandlung weitere Verwandlungen erleiden.

Pikroerythrin, $C_{24} H_{16} O_{14}$. Es bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle, von bitterem Geschmack,

die sich gegen Chlorkalk und Ammoniak wie Erythrinsäure verhalten. Seine Entstehung aus letzterer Säure erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{40}H_{22}O_{20} + 2HO = C_{16}H_8O_8 + C_{24}H_{16}O_{14}.$$

Das Pikroerythrin wird durch fortgesetztes Kochen mit Wasser, oder besser mit Baryt in Kohlensäure, Orcin und Erythroglucin, $C_8H_{10}O_8$, zerlegt:

$$C_{24}H_{16}O_{14} + 2HO = C_8H_{10}O_8 + C_{14}H_8O_4 + 2CO_2.$$

Das Erythroglucin bildet grosse farblose, diamantglänzende Krystalle von schwach süssem Geschmack. Bei dem Erhitzen zersetzt es sich unter Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Zucker. In Wasser und Weingeist ist es leicht löslich und wird weder durch Ammoniak noch durch Chlorkalk gefärbt. Mit Salpetersäure liefert es eine sehr explosive Nitroverbindung.

Evernsäure: $C_{34}H_{16}O_{14}$.

523. Sie kommt in der *Evernia prunastri* vor, woraus sie durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure in kleinen gelben Krystallen erhalten wird. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Sie bildet mit Baryt ein in Weingeist leicht lösliches krystallisirtes Salz, $BaO \cdot C_{34}H_{15}O_{13}$.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder mit Barytwasser zerfällt die Evernsäure in Orsellinsäure (oder deren Zersetzungsproducte) und Everninsäure.

Die Everninsäure, $C_{18}H_{10}O_8$, bildet farblose, haarförmige Krystalle, die in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und weder durch Chlorkalk, noch durch Ammoniak und Luft roth werden. Die Entstehung der Everninsäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure.}}$$

Kocht man Evernsäure längere Zeit mit starkem Alkohol, so entsteht Everninsäure-Aethyläther und Orsellinsäure-Aethyläther, welcher letztere aber zum Theil wieder in Orcin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt.

Orcin: $C_{14}H_8O_4 + 2HO$.

524. Das Orcin ist das letzte Product, welches beim fort-

gesetzten Kochen aller vorher erwähnten Flechtensäuren mit Wasser entsteht. Es bildet sich nämlich durch Zerfallen der Orsellinsäure unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure:

$$C_{16}H_8O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2CO_2.$$

Dampft man die wässerige Lösung ein, so krystallisirt es in farblosen Prismen, die in Aether und Weingeist leicht löslich sind. Es schmeckt süss, schmilzt bei dem Erhitzen und sublimirt unzersetzt. Mit Brom behandelt, erhält man daraus Tribromorcin, $C_{14}H_5Br_3O_4$, in farblosen, seideartigen Krystallen.

Durch Chlorkalk wird das Orcin roth gefärbt.

Uebergiesst man Orcin mit Ammoniak und lässt die Mischung in einem offenen Gefäss an der Luft stehen, so erhält man eine dunkelroth gefärbte Lösung von Orceïn-Ammoniak, aus welcher durch Essigsäure das Orceïn, $C_{14}H_7NO_6$, als ein braunes Pulver gefällt wird. Es verbindet sich mit Ammoniak und mit den Alkalien zu violettrothen löslichen Salzen, welche durch Blei- und Silbersalze gefällt werden. Schwefelwasserstoff zerstört die Farbe, ohne dass sich dabei Schwefel abscheidet. Durch Säuren kommt die ursprüngliche Färbung wieder zum Vorschein, während gleichzeitig Schwefelwasserstoff sich entwickelt. Die Entstehung des Orceïns geschieht unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 + 6O = C_{14}H_7NO_6 + 4HO.$$

Orseille und Lackmus.

525. Unter dem Namen Orseille (*Archil*), Persio, kommen in dem Handel Farbmaterialien vor, die man aus allen den Flechten gewinnt, welche die vorher gehenden Säuren enthalten. Die gepulverten Flechten werden mit Harn vermischt an einem warmen Orte bei Zutritt der Luft gähren gelassen, worauf nach fünf bis sechs Wochen sich Alles in eine purpurfarbige Masse verwandelt hat. Die Flechtensäuren zerfallen in Folge der Gährung, wobei Orcin frei wird, das mit dem aus Harnstoff entstehenden Ammoniak das Orceïn liefert. Die Orseille wird in der Färberei angewendet, liefert aber wenig beständige Farben.

Auch der Lackmus wird aus ähnlichen Flechten, namentlich aus *Lecanora tartarea*, gewonnen, wobei die gemahlenen Flechten mit ammoniakalischen Flüssigkeiten der Verwesung ausgesetzt, später mit Alaun, Pottasche und Kalk vermischt, längere Zeit stehen gelassen werden, bis die höchste Färbung eingetreten

ist, worauf man mit Kreide oder Sand die Masse zu Würfeln formt.

Der wesentlichste Farbstoff des Lackmus ist in freiem Zustande roth, in Verbindung mit Basen aber blau gefärbt, woraus sich die Anwendung des Lackmus als Reagens ergiebt. Durch die blaue Färbung mit Alkalien ist der Farbstoff des Lackmus wesentlich von dem der Orseille verschieden.

Usninsäure: $C_{38} H_{18} O_{14}$.

526. Sie gehört zu den allgemeinsten Bestandtheilen der Flechten; denn man hat sie in allen Arten der Gattung *Usnea*, sowie in *Cladonia*, *Evernia*, *Parmelia* und vielen anderen Flechtengattungen gefunden, aus denen sie wie die vorher erwähnten Flechtensäuren dargestellt wird. Sie krystallisirt in strohgelben glänzenden Blättern, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Bei dem Erhitzen schmilzt sie bei 200° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit den Alkalien und Erdalkalien bildet sie lösliche Salze, welche an der Luft sich roth färben; mit den Erden und schweren Metalloxyden bildet sie unlösliche Salze. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Bei der trocknen Destillation liefert die Usninsäure einen dem Orcin in manchen Stücken ähnlichen Körper, den man Betaorcin genannt hat.

Das Betaorcin, $C_{16} H_{10} O_4$, krystallisirt in quadratischen Säulen. Es ist farblos, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, von süssem Geschmack und neutraler Reaction. Beim Erhitzen sublimirt es vollständig. Chlorkalklösung oder Ammoniak und Luft färben es roth wie das Orcin.

Cetrarsäure: $C_{34} H_{16} O_{15}$ (?).

527. Diese Säure ist in dem isländischen Moos (*Cetraria islandica*) enthalten, und die Ursache des bitteren Geschmacks desselben. Durch Behandlung mit Weingeist und wenig kohlensaurem Kali zieht man die Säure aus und fällt sie durch Zusatz von Salzsäure. Durch Auslaugen mit verdünntem Weingeist und Aether entzieht man beigemengte Stoffe, und erhält endlich durch Umkrystallisiren aus Weingeist die Cetrarsäure in farblosen, haarförmigen Krystallen, die in Wasser kaum löslich sind. In Alkalien löst sich die Säure leicht, sowie auch in Ammoniak unter gelber Färbung, die an der Luft in Braun übergeht. Durch

concentrirte Schwefelsäure wird sie erst gelb, dann roth, durch Salzsäure aber (die unreine?) blau gefärbt.

Chrysophansäure: $C_{40} H_{16} O_{12}$ (?).

528. Diese Säure wurde sowohl in einer Flechte (*Parmelia parietina*) als auch in der Rhabarberwurzel gefunden. Aus der Flechte gewinnt man sie wie die vorhergehenden Säuren, aus dem Rhabarber zieht man sie am besten mit Aether aus. Sie krystallisirt in goldgelben Nadeln, ist geschmack- und geruchlos, und sublimirt beim Erhitzen zum Theil unzersetzt. In Alkalien löst sie sich unter tiefrother Färbung auf. Die Salze der Säure werden beim Trocknen violett und schon durch Kohlensäure zersetzt. Durch Behandlung mit Salpetersäure verwandelt sich die Chrysophansäure in einen rothen, in Ammoniak mit tief violetter Farbe löslichen Körper.

Farbstoffe des Krapps.

529. Die frische Wurzel der Krapppflanze (*Rubia tinctorum*) enthält einen eigenthümlichen Stoff, welcher durch Fermente in Zucker und Farbstoffe zerfällt. Bei dem Aufbewahren des Krapps geht diese Zersetzung zum Theil vor sich, so dass die Krappwurzel in dem Zustande, in welchem man sie in der Färberei anwendet, schon Farbstoffe fertig gebildet enthält. Den ursprünglichen Stoff des Krapps bezeichnet man entweder als Rubian oder als

Ruberythrinsäure: $C_{32} H_{18} O_{18}$ (?).

530. Zur Darstellung derselben kocht man möglichst frische Krappwurzel mit Wasser aus, fällt durch Zusatz von neutralem essigsauren Bleioxyd eine Anzahl gelöster Stoffe aus (Alizarin, Purpurin, Citronensäure u. s. w.), filtrirt die Flüssigkeit ab, und versetzt sie mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd, wobei ruberythrinsaures Bleioxyd niederfällt, das man durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Schwefelblei zieht man durch Behandlung mit kochendem Weingeist die Ruberythrinsäure aus, welche bei dem Erkalten in seideglänzenden gelben Prismen krystallisirt. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether; durch basisch essigsaures Bleioxyd erhält man einen zinnoberrothen Niederschlag; in wässerigen Alkalien löst sich die Säure mit blutrother Farbe auf. Beim

Kochen von Ruberythrinsäure mit verdünnter Salzsäure spaltet sich dieselbe in Alizarin und Zucker: $C_{32} H_{18} O_{18} = C_{20} H_6 O_6 + C_{12} H_{12} O_{12}$. Dieselbe Zersetzung tritt auch bei dem Erwärmen mit Alkalien, oder beim Zusammenbringen mit einem in dem Krapp enthaltenen Ferment ein. Die Ruberythrinsäure gehört somit zu den Glucosiden.

Alizarin: $C_{20} H_6 O_6 + 4 HO$.

531. Das Alizarin (Lizarinsäure) krystallisirt aus Alkohol oder Aether in bräunlich gelben Prismen, die bei 100° C. unter Verlust von 4 Aeq. Wasser roth werden, und hierauf ohne Veränderung in orangerothen Nadeln sublimiren. Es löst sich in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leichter mit gelber Färbung auf. In Alkalien löst es sich leicht. Die verdünnte Lösung erscheint in durchfallendem Lichte purpurn, in reflectirtem Lichte blauviolett gefärbt. In Alaunlösung ist das Alizarin unlöslich; Kalk- und Barythydrat fällen aus der alkoholischen Auflösung blaue Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutrother Färbung auf, und lässt es auf Zusatz von Wasser wieder unverändert fallen. Das Alizarin vereinigt sich in verschiedenen Verhältnissen mit den Metalloxyden; die blauen Niederschläge mit Kalk und Baryt enthalten auf 2 Aeq. Alizarin 3 oder 4 Aeq. Metalloxyd. Die Lösung des Alizarins in Alkalien giebt mit Alaunlösnng einen schön rothen Niederschlag (Krapplack). Mit Thonerde gebeiztes Zeug wird durch Alizarin tief roth, mit Eisenoxyd gebeiztes dagegen violett gefärbt. Das schöne Türkischroth wird durch Alizarin auf der mit Oel und Alaun gebeizten Baumwolle hervorgebracht.

Purpurin: $C_{18} H_6 O_6 + HO$.

532. In dem längere Zeit aufbewahrten Krapp ist neben Alizarin noch Purpurin in mehr oder weniger grosser Menge enthalten. Versetzt man den Krapp mit Hefe und lässt ihn einige Zeit bei Zutritt von Luft stehen, so erleidet er eine Gährung, in Folge welcher alles Alizarin verschwindet, während an dessen Stelle Purpurin auftritt. Das Purpurin krystallisirt in weichen orangefarbenen Nadeln, welche bei 100° C. unter Verlust von 1 Aeq. Wasser roth werden, und in höherer Temperatur hierauf unverändert sublimiren. Es löst sich in kaltem Wasser mit rother Farbe auf, leichter noch in warmem, sowie in Alkohol und in Aether. In Alkalien löst es sich mit johannisbeerrother

Farbe auf und zeigt dabei nicht den blauen Schein wie die Alizarinlösung; mit Kalk und Baryt giebt es purpurrothe Niederschläge, in kochender Alaunlösung ist es leicht mit rother Farbe löslich, und beim Erkalten scheidet sich nur ein Theil aus. Durch diese Eigenschaften sind Alizarin und Purpurin wesentlich unterschieden, dagegen ertheilen beide gebeiztem Zeug sehr ähnliche Farben. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern beide Oxalsäure und Phtalsäure ($C_{16}H_6O_8$) nach folgenden Gleichungen:

Alizarin: $C_{20}H_6O_6 + 8O = C_{16}H_6O_8 + 2C_2O_3$.

Purpurin: $C_{18}H_6O_6 + 5O = C_{16}H_6O_8 + C_2O_3$.

Die im Vorhergehenden erwähnte Chrysophansäure steht der Ruberythrinsäure sehr nahe; ein aus *Morinda citrifolia* dargestellter Stoff, Morindin genannt, ist vielleicht mit Ruberythrinsäure identisch, und das daraus durch Sublimation enthaltene Morindon scheint mit Alizarin identisch zu sein.

Die Anwendung des Krapps zum Färben gründet sich auf die oben erwähnten Thatsachen. Man wendet nie die frische Krappwurzel zum Färben an, sondern lässt diese erst zwei bis drei Jahre lang liegen, wobei eine langsame Gährung stattfindet, in Folge welcher die Ruberythrinsäure einem grossen Theile nach zerlegt und in Alizarin verwandelt wird, welches allein bei dem Färben wirksam ist. Schneller würde man denselben Zweck erreichen, wenn man durch Zusatz von Fermenten die Gährung des Krapps beschleunigen wollte. Durch Behandlung des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure wird alle Ruberythrinsäure in Alizarin verwandelt; der mit Schwefelsäure behandelte Krapp führt im Handel den Namen Garancine. Bei dem Färben mit Krapp wird das gebeizte Zeug (Wollenzeuge bedürfen eigentlich keiner Beize) langsam mit Wasser erwärmt, worin man die Krappwurzel vertheilt hat, und zuletzt bis zum Sieden erhitzt. Hierbei verwandelt sich durch die Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Ferments die noch vorhandene Ruberythrinsäure in Alizarin, welches letztere in der kochenden Flüssigkeit sich löst und von der gebeizten Faser aufgenommen wird.

Weitere Farbstoffe.

Hämatoxylin: $C_{40} H_{17} O_{15}$ (?).

533. Der in dem Campechenholz (*Haematoxylon campechianum*) enthaltene krystallinische Stoff lässt sich durch Behandlung mit Wasser ausziehen und aus dem eingedampften Extract mittelst Aether in Lösung überführen, woraus endlich beim Verdunsten das Hämatoxylin in gelblichen rechtwinkeligen Säulen krystallisirt. Es schmeckt süss, löst sich in kaltem Wasser kaum, leicht in heissem Wasser, Weingeist oder Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, anfänglich ohne Zersetzung. In Alkalien löst sich das Hämatoxylin auf, doch erleidet es bei Zutritt von Luft sehr rasch eine Oxydation, wodurch es in einen Farbstoff Hämateïn, $C_{40} H_{14} O_{16}$, übergeht.

Das Hämateïn erhält man am leichtesten, wenn man die Lösung von Hämatoxylin in Ammoniak längere Zeit der Luft aussetzt, wobei sie sich dunkelroth färbt und auf Zusatz von Essigsäure das gelöste Hämateïn als eine rothbraune Masse abscheidet, die beim Trocknen dunkelgrün metallisch glänzend, in dünnen Schichten roth durchscheinend wird; es ist in Weingeist, Aether und auch in Wasser löslich. Das Hämateïn-Ammoniak bildet violett gefärbte mikroskopische Krystalle, die in Wasser unter Purpurfärbung löslich sind. Mit verschiedenen Metallsalzen giebt diese Lösung blaue oder violette Niederschläge. In ähnlicher Weise verhält sich der in dem Fernambuk und dem Brasilienholz enthaltene Farbstoff.

Gentianin: $C_{14} H_5 O_5$.

534. Aus der Wurzel von *Gentiana lutea* wird durch Aether ein Farbstoff ausgezogen, den man von anderen beigemengten Stoffen durch Abwaschen mit kaltem Alkohol befreit. Er krystallisirt in feinen gelben Nadeln, ist in Wasser kaum löslich, sehr leicht aber in kochendem Weingeist, sowie auch in Alkalien, mit denen er krystallisirbare Verbindungen bildet, die auf 1 Aeq. Basis 2, 3 oder 6 Aeq. Gentianin (nach obiger Formel) enthalten. Mit Baryt und Bleioxyd bildet es gelbe, unlösliche Niederschläge. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Gentianin ohne Veränderung auf, von concentrirter Salpetersäure wird es in Nitrogentianin, $C_{14} H_4 X O_5 + HO$, verwandelt, das durch Alkalien kirschroth gefärbt wird.

Santalin (Santalsäure): $C_{30}H_{14}O_{10}$.

535. Es ist in dem Sandelholz (*Pterocarpus santalinus*) enthalten und wird durch Ausziehen mit Weingeist, Fällen mit Bleizucker und Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelsäure und Alkohol, beim Eindampfen in schönen rothen mikroskopischen Krystallen erhalten, die in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether und concentrirter Schwefelsäure löslich sind. Die Verbindungen mit Alkalien lösen sich in Wasser mit violetter Farbe auf, und geben mit Chlorbarium einen violetten Niederschlag, $BaO.C_{36}H_{13}O_9$. Eine alkoholische Lösung von Santalin giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag von Santalin-Bleioxyd:

$$PbO.C_{30}H_{13}O_9 + PbO.HO.$$

Euxanthin: $C_{48}H_{18}O_{22}$.

536. Das aus Indien und China kommende gelbe Farbmaterial, *Purrée* genannt, dessen Gewinnung nicht mit Sicherheit bekannt ist, enthält wesentlich Euxanthin in Verbindung mit Magnesia, woraus man durch Zerlegen mit Chlorwasserstoffsäure und Behandlung mit Alkohol das Euxanthin in seideglänzenden gelblichen Nadeln erhält, die in Weingeist, Wasser und Aether in der Wärme leicht löslich sind. Es verbindet sich mit den Alkalien zu in Wasser leicht mit gelber Farbe löslichen Salzen, die mit fast allen Metallsalzen gelbe gallertartige Niederschläge geben. Das Euxanthin ist wahrscheinlich ein Glucosid. Bei der trocknen Destillation erhält man daraus das Euxanthon als ein krystallinisches Sublimat, neben Kohlensäure und Wasser. Mit Salpetersäure behandelt liefert das Euxanthin eine Reihe von Nitroverbindungen, deren letzte die Styphninsäure ist.

Styphninsäure (Oxypikrinsäure): $2HO.C_{12}HX_3O_2$. Dieselbe Säure entsteht ausserdem bei dem Kochen vieler Gummiharze und anderer Farbstoffe mit Salpetersäure, z. B. Fernambukextract, Ammoniakharz, Moringerbsäure und Santalin. Die Säure krystallisirt in blassgelben sechsseitigen Säulen, die beim Erhitzen schmelzen und zum Theil unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen aber wie Schiesspulver abbrennen. In Wasser löst sie sich in der Kälte nur schwer, in Weingeist und Aether aber leicht. Sie verbindet sich mit den Basen und bildet mit 1 Aeq. Basis saure, mit 2 Aeq. Basis neutrale Salze, die meistens gelb gefärbt sind und beim Erhitzen heftig verpuffen.

Die Styphninsäure lässt sich als die Nitroverbindung einer

noch unbekannten Säure, $2\,HO\,.\,C_{12}H_4O_2$, ansehen (vielleicht Oxyphensäure). Sie gleicht der Pikrinsäure (213.) sehr, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, dass sie, mit Eisenvitriol und Baryt behandelt, grün wird, während die Pikrinsäure dabei sich blutroth färbt.

Carthamin: $C_{14}H_8O_7$.

537. Die Blüthen von *Carthamus tinctorius* (Safflor) enthalten einen rothen und einen gelben Farbstoff. Letzterer lässt sich durch reines Wasser ausziehen, worauf man mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron den rothen Farbstoff, Carthamin genannt, in Lösung überführt und durch Essigsäure niederschlägt. Legt man dabei reine Baumwolle in die Lösung, so schlägt sich sämmtlicher Farbstoff darauf nieder und kann durch Alkohol dieser wieder entzogen werden. Das Carthamin ist in trocknem Zustande eine metallisch grünglänzend krystallinische Masse, die als Pulver oder in ihren Lösungen schön roth gefärbt ist. Es wird namentlich in alkalischen Lösungen sehr leicht durch Sauerstoff verändert; es dient besonders zum Rothfärben der Seide, welche Farbe aber sehr unbeständig ist, sowie als rothe Schminke. Der gelbe Farbstoff des Safflors wird an der Luft äusserst rasch gebräunt, doch kennt man ihn nicht genauer.

Carminsäure: $C_{28}H_{14}O_{16}$.

538. In der Cochenille (das Weibchen des auf verschiedenen Cactusarten nistenden Insects *Coccus cacti*) ist ein rother Farbstoff enthalten, den man durch Auskochen mit Wasser, Fällen mit einfach-essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, als eine purpurne in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss lösliche Masse erhält. In Aether ist er nur wenig löslich. Bei dem Erhitzen auf 136° C. zersetzt er sich. Er besitzt schwach saure Eigenschaften und wurde daher Carminsäure genannt. Alkalien fällen die Lösung nicht, alkalische Erdarten, Blei-, Kupfer-, Zink- und Silberlösungen geben purpurrothe Niederschläge. Mit Alaun entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein carminrother Lack. Die Kupferoxydverbindung besitzt die Formel $CuO\,.\,C_{28}H_{14}O_{16}$.

Durch Kochen mit Salpetersäure erhält man daraus die Nitrococcusäure, $2\,HO\,.\,C_{16}H_8X_4O_4$, die in gelben rhombischen Tafeln krystallisirt, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Sie bildet mit 2 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind und beim Erhitzen detoniren.

Die Cochenille, aus welcher man den Carmin erhält, dient zum Färben von Seide und Wolle. In Ammoniak gelöst, giebt sie schöne rothe Tinte. Aehnliche, doch nicht in allen Beziehungen identische Farbstoffe kommen in anderen Coccusarten vor, z. B. in dem auf gewissen Eichen vorkommenden *Coccus ilicis*, und in dem *Coccus lacca*.

Die rothen, gelben und blauen Farbstoffe der Blumen sind noch wenig bekannt. Durch starken Weingeist kann man sie meistens in Lösung erhalten, doch erleiden sie beim Eindampfen gewöhnlich eine Veränderung; am beständigsten sind die gelben Farben.

Indigo.

539. Dieses werthvolle Farbmaterial wird aus verschiedenen Arten der Gattung *Indigofera* in warmen Ländern, z. B. Ostindien, Südamerika, Aegypten bereitet. Der darin enthaltene blaue Farbstoff, Indigblau genannt, lässt sich auch aus anderen Pflanzen, z. B. Waid (*Isatis tinctoria*), *Polygonum tinctorium*, *Nerium* u. a. m. gewinnen. In allen diesen Pflanzen ist das Indigblau nicht fertig gebildet enthalten, sondern es entsteht erst in Folge einer Zersetzung, welche noch unvollständig bekannt ist. Aus dem Waid hat man das Chromogen durch Alkohol ausgezogen, durch essigsaures Bleioxyd gefällt, und den Niederschlag mit Kohlensäure, zuletzt mit Schwefelwasserstoff behandelt, worauf man den organischen Stoff durch Wasser ausziehen konnte. Beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt ein gummiartiger Körper (Indican genannt) der mit Säuren gekocht in Indigblau und einen zuckerähnlichem Stoff sich spaltet. Dieselbe Spaltung lässt sich auch durch Fermente herbeiführen.

Zur Gewinnung des Indigs bringt man die abgeschnittenen Stengel und Blätter der Indigpflanze in einen grossen Behälter, übergiesst sie mit Wasser und lässt sie so einige Zeit stehen, worauf bald eine Gährung eintritt, nach deren Beendigung man die Flüssigkeit in flache Gefässe ablässt und durch Schlagen mit hölzernen Schaufeln sie mit Luft möglichst in Berührung bringt. Erst hierbei bildet sich das Indigblau, welches sich als ein Niederschlag aus der Flüssigkeit absetzt und gesammelt, gewaschen oder auch mit Wasser ausgekocht wird. Der so im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge verschiedener Sub-

stanzen, von welchen nur das Indigblau als werthvoll betrachtet wird, während alle anderen Stoffe als Verunreinigung angesehen werden.

Kocht man den Indig mit verdünnter Essigsäure aus, so löst sich der Indigleim auf und hinterbleibt bei dem Verdunsten als eine gelbe firnissartige Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist.

Der mit Essigsäure ausgewaschene Indigo giebt an Kalilauge einen anderen Stoff ab, den man Indigbraun nennt. Durch Zusatz von Schwefelsäure fällt das in dem Kali gelöste Indigbraun als eine voluminöse braune Masse nieder, die saure Eigenschaften besitzt.

Der mit Säure und Alkali behandelte Indigo giebt an kochenden Alkohol einen rothen Farbstoff, Indigroth, ab. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt es als ein rothbraunes Pulver, das in Alkohol und in Aether mit tiefdunkelrother Farbe auflöslich ist. Beim Erhitzen sublimirt dasselbe zum Theil unzersetzt, theils liefert es farblose Krystalle.

Indigblau: $C_{16} H_5 NO_2$.

540. Die Hauptmasse des Indigos bleibt nach der oben beschriebenen Behandlung zurück, und besteht wesentlich aus Indigblau, das man auf zwei Wegen rein erhalten kann.

Erhitzt man zerstossenen Indigo in einer flachen Porzellanschale vorsichtig, so bildet sich auf der Oberfläche der Stücke ein Netzwerk von Krystallen, welche aus reinem Indigblau bestehen. Es ist indessen schwierig, grössere Massen von Indigblau auf diese Weise darzustellen, da bei der Sublimation stets ein Theil desselben zerstört wird. Auf nassem Wege erhält man das Indigblau, wenn man gepulverten Indigo mit Traubenzucker, Weingeist und concentrirter Natronlauge in einer verschliessbaren Flasche zusammenbringt und einige Zeit stehen lässt. In diesem Falle entzieht der Traubenzucker dem Indigblau 1 Aeq. Sauerstoff, wodurch dieses in Indigweiss (542.) übergeht, das in dem Alkali sich mit gelber Farbe löst. Giesst man die Flüssigkeit klar ab und lässt sie an der Luft stehen, so nimmt das Indigweiss wieder Sauerstoff auf und verwandelt sich in Indigblau, welches sich allmälig und daher in krystallinischem Zustande abscheidet.

In amorphem Zustande erhält man das Indigblau, wenn man gewöhnlichen Indigo mit Kalk und einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei abgehaltener Luft einige Zeit stehen lässt, wobei das Eisenoxydul das Indigblau in Indigweiss verwandelt,

welch' letzteres in Kalk löslich ist. Die klare gelbe Flüssigkeit giesst man in verdünnte Salzsäure; das Indigweiss zieht rasch aus der Luft Sauerstoff an und schlägt sich als Indigblau nieder.

Das Indigblau bildet nach der Sublimation purpurfarbige Krystallblätter; das auf nassem Wege dargestellte besitzt eine blaue Farbe mit einem Stich ins Purpurrothe, und wird beim Reiben fast metallisch kupferglänzend; als feines Pulver erscheint es rein blau. Es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, in verdünnten Säuren und Alkalien.

Concentrirte Schwefelsäure, besonders aber rauchende, löst das Indigblau leicht und ohne Gasentwickelung auf. Es entstehen hierbei mehrere gepaarte Schwefelsäuren, welche für die Indigfärberei sehr wichtig sind.

Indigo-Schwefelsäuren.

241. Phönizin-Schwefelsäure (Purpurschwefelsäure), $HO.C_{32}H_9N_2O_3.2SO_3$. Schüttelt man gepulvertes Indigblau mit concentrirter Schwefelsäure und verdünnt nach einigen Stunden die Säure mit viel Wasser, so bleibt ein blaues Pulver ungelöst, welches auf dem Filter gesammelt und durch Waschen von unverbundener Schwefelsäure befreit werden kann; in reinem Wasser löst es sich aber auf und hinterbleibt bei dem Verdunsten als eine blaue Masse.

Die so dargestellte Phönizin-Schwefelsäure ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in verdünnten Säuren. Sie bildet mit 1 Aeq. Basis schwer lösliche oder unlösliche Salze.

Das phönizin-schwefelsaure Kali, $KO.C_{32}H_9N_2O_3.2SO_3 + 2HO$, fällt auf Zusatz von essigsaurem Kali zu der Lösung von Phönizinschwefelsäure in purpurfarbigen Flocken nieder, die 100 Thle. Wasser zur Lösung bedürfen.

Indigblau-Schwefelsäure: $HO.C_{16}H_4NO.2SO_3$. Versetzt man Indigblau mit concentrirter Schwefelsäure, und verdünnt dann mit Wasser, so bleibt die Phönizin-Schwefelsäure ungelöst, während die gleichzeitig entstandene Indigblau-Schwefelsäure sich löst und der Lösung durch hineingelegte Wolle oder Flanell entzogen werden kann, wobei die freie Schwefelsäure in dem Wasser gelöst bleibt. Durch verdünntes Ammoniak kann man der blaugefärbten Wolle die Säure entziehen und durch Zusatz von Bleizucker indigblauschwefelsaures Bleioxyd niederschlagen, welches in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, eine farblose Lösung liefert, die an der Luft blau wird. Beim Verdunsten der blauen Lösung hinterbleibt die Indigblau-

Schwefelsäure als eine blaue, amorphe Masse, die in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Durch Eisen, Zink, Schwefelwasserstoff und ähnliche Reductionsmittel wird sie wie das Indigblau selbst entfärbt, an der Luft aber, durch Aufnahme von Sauerstoff, wieder blau.

Die indigblau-schwefelsauren Salze lassen sich leicht durch Sättigen der Säure mit den Basen darstellen. Das indigblauschwefelsaure Kali, $KO.C_{16}H_4NO.2SO_3$, wird im Grossen durch Auflösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von kohlensaurem Kali als ein blauer Niederschlag erhalten, der mit wenig Wasser abgewaschen und durch Auspressen von der anhängenden Salzlösung möglichst befreit wird. Es führt den Namen Indigcarmin. In Wasser ist es löslich, unlöslich in Salzlösungen und Alkohol. Fein vertheilt und in Lösung erscheint es blau, nach dem Trocknen kupferglänzend.

Wendet man zu dem Auflösen des Indigos rauchende Schwefelsäure an, so bildet sich gleichzeitig Indigblau-Unterschwefelsäure, welche mit der vorhergehenden Säure gemengt von Wolle aufgenommen und durch Ammoniak dieser wieder entzogen wird. Durch Behandlung des eingetrockneten Ammoniaksalzes mit Alkohol löst sich das indigblau-unterschwefelsaure Ammoniak auf, während das indigblau-schwefelsaure Ammoniak zurückbleibt. Beide Säuren gleichen einander, sowohl für sich, als auch in ihren Salzen sehr. Die Zusammensetzung dieser Säure ist unbekannt.

Indigweiss: $C_{16}H_6NO_2$.

542. Dasselbe bildet sich immer, wenn Indigblau mit reducirend wirkenden Stoffen in alkalischen Flüssigkeiten zusammenkommt. Man gewinnt es aus der gelben Flüssigkeit, die man durch Stehenlassen von Indigo mit Kalk und Eisenvitriol erhält, indem man sie mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Gefässe überführt und mit kochender, verdünnter Salzsäure versetzt. Das in dem Kalkwasser gelöst gewesene Indigweiss wird durch die Salzsäure in weisslichen Flocken gefällt, die allmälig zu schimmernden Krystallschuppen werden. Das Indigweiss muss bei abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser ausgewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet werden. Es ist geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser, mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Aether, sowie in Alkalien und Erdalkalien. Aus diesen Lösungen schlägt sich bei Zutritt von Sauerstoff Indigblau nieder. Der Uebergang

des Indigblaus in Indigweiss erfolgt unter Austritt von Sauerstoff und gleichzeitiger Aufnahme von Wasser:

$$C_{16}H_5NO_2 - O + HO = C_{16}H_6NO_2.$$

Die Anwendung des Indigos zum Blaufärben geschieht in verschiedener Weise. Man führt den Indigo entweder durch (rauchende) Schwefelsäure in Lösung über, verdünnt mit Wasser und lässt die gebildete Indigo-Schwefelsäure von der Wolle absorbiren, wodurch das sogenannte Sächsischblau entsteht, oder man reducirt das Indigblau in alkalischen Flüssigkeiten durch Eisenvitriol, Auripigment oder endlich durch Zusammenbringen mit faulenden Substanzen, wozu man zum Theil Harn, theils Waid und Kalk oder Alkalien anwendet (Indigküpen). Das hierbei entstehende, in Alkalien gelöste Indigweiss wird von hineingetauchtem Zeug mechanisch aufgesaugt und beim Zusammenkommen mit Luft schlägt sich das Indigblau auf und in der Faser nieder.

Weitere Verwandlungen des Indigblaus.

543. Isatin, $C_{16}H_5NO_4$. Durch verschiedene Oxydationsmittel, besonders durch Salpetersäure oder Chromsäure wird das Indigblau unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Isatin verwandelt, welches bei dem Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt. Es bildet durchsichtige, rothbraune Prismen, die ein orangerothes Pulver geben. Bei dem Erhitzen schmilzt es, sublimirt zum Theil unzersetzt, doch wird ein Theil dabei zerstört, so dass Kohle hinterbleibt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in kochendem Wasser und Aether, besonders reichlich aber in kochendem Alkohol. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird es in Nitrosalicylsäure (Anilsäure), zuletzt in Pikrinsäure verwandelt.

In Kalilauge löst sich das Isatin mit violetter Farbe auf, und auf Zusatz von Silberoxydlösung scheidet sich Isatin-Silberoxyd, $AgO.C_{16}H_4NO_3$, in carminrothen Krystallen ab. Kocht man die Lösung des Isatins in Kali, so geht die violette Farbe in Gelb über, indem sich Isatinsäure, $HO.C_{16}H_6NO_5$, bildet, die mit dem Kali sich vereinigt. Die Isatinsäure lässt sich durch Bleilösung fällen und durch Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Vacuum als ein weisses flockiges Pulver erhalten. Beim Erwärmen zerlegt sich die Isatinsäure sehr schnell in Isatin und Wasser:

$$C_{16}H_7NO_6 = C_{16}H_5NO_4 + 2HO.$$

Durch Behandlung mit Chlor wird das Isatin in Chlorisatin, $C_{16}H_4ClNO_4$, verwandelt, welches dem Isatin sehr ähnlich ist und sich namentlich gegen Kali in gleicher Weise verhält.

Das Chlorisatin entsteht auch bei der Behandlung von Indigo mit wässerigem Chlor, in diesem Falle aber zugleich mit Bichlorisatin, $C_{16}H_3Cl_2NO_4$, das aus Alkohol in morgenrothen Nadeln krystallisirt und in seinem Verhalten gegen Reagentien sich wie Isatin oder Chlorisatin verhält. In Kali löst es sich zuerst mit rother Farbe auf, die aber bei dem Erwärmen verschwindet, indem das Bichlorisatin unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser sich in Bichlorisatinsäure, $HO . C_{16}H_4Cl_2NO_5$, verwandelt. Diese Säure besitzt etwas grössere Beständigkeit als die Isatinsäure, so dass man sie aus dem Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure abscheiden und als ein gelbes Pulver erhalten kann. Schon bei 66° C. zerfällt sie indessen in Bichlorisatin und Wasser.

In gleicher Weise wie das Chlor verhält sich das Brom gegen Isatin; man kennt ein Bromisatin und ein Bibromisatin. Jedes von diesen wird durch Kali in eine Säure verwandelt, die der Isatinsäure entspricht.

544. Durch Schwefelammonium oder auch durch Zink und verdünnte Schwefelsäure wird das Isatin in Isatyd, $C_{16}H_6NO_4$, verwandelt:

$$C_{16}H_5NO_4 + HS = C_{16}H_6NO_4 + S.$$

Das Isatyd schlägt sich als ein schmutzig weisses, krystallinisches Pulver nieder. Es ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem Alkohol und in Aether.

Chlorisatin und Bromisatin liefern ebenso entsprechend Chlorisatyd, $C_{16}H_5ClNO_4$, und Bromisatyd, $C_{16}H_5BrNO_4$.

Behandelt man das Isatin in kochender alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich Schwefel ab und die Flüssigkeit enthält Sulfésatyd, $C_{16}H_6NO_2S_2$, gelöst, welches sich auf Zusatz von Wasser als ein gelblichgraues Pulver abscheidet. Vermuthlich entsteht hierbei zuerst durch Aufnahme von Wasserstoff Isatyd, in welchem hierauf 2 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden:

$$C_{16}H_5NO_4 + 3HS = C_{16}H_6NO_2S_2 + 2HO + S.$$

Behandelt man das Sulfésatyd mit Kali, so verwandelt es sich in Indin, $C_{32}H_{10}N_2O_4$, welches auf Zusatz von Alkohol

als ein schön dunkelrothes Pulver ungelöst zurückbleibt und in Wasser ganz unlöslich ist. Es ist dem Indigblau isomer:

$$2\,(C_{16}H_6NO_2S_2) + 2\,KO = C_{32}H_{10}N_2O_4 + 2\,HO + 2\,KS_2.$$

Das Isatin, sowie in gleicher Weise die daraus durch Substitution abgeleiteten Verbindungen vereinigen sich mit zweifachschwefeligsauren Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen.

Das isatin-schwefeligsaure Kali, $KO.C_{16}H_5NO_4.2\,SO_2$, wird leicht durch Einleiten von schwefeliger Säure in eine Lösung von Isatin in Kali erhalten. Es krystallisirt in schwach gelb gefärbten Blättchen. Durch Salzsäure wird nach kurzer Zeit Isatin daraus abgeschieden.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Isatin unter Entwickelung von Wasserstoff Anilin:

$$C_{16}H_5NO_4 + 4\,(KO.HO) = C_{12}H_7N + 4\,(KO.CO_2) + 2\,H.$$

Isatinamide.

545. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entsteht eine Anzahl von Verbindungen, welche die Elemente von 1, 2 oder 3 Aeq. Isatin und 1 oder 2 Aeq. Ammoniak minus Wasser enthalten; je nach der Concentration des Ammoniaks wechseln diese Producte. Wir erwähnen sie als ein Beispiel der Mannigfaltigkeit chemischer Verbindungen, die durch Vereinigung zweier Körper entstehen.

Isatinamid, $C_{16}H_6N_2O_2$. Um diese, auch Imesatin genannte Verbindung darzustellen, leitet man in eine kochende alkoholische Lösung von Isatin trocknes Ammoniakgas, sättigt zuletzt in der Kälte den Alkohol mit Ammoniak, worauf nach einiger Zeit das Isatinamid in dunkelgelben rechtwinkligen Prismen anschiesst. Am leichtesten erhält man es aber, wenn man in ein Gemenge von Isatin und Aether Ammoniak einleitet und zuletzt die Lösung verdunstet. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, aber leicht in kochendem Alkohol. Bei dem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Entwickelung von Ammoniak und anderen Producten.

Chlorisatin und Bichlorisatin verhalten sich gegen Ammoniak in gleicher Weise.

Isatinaminsäure (Isamsäure), $HO.C_{32}H_{12}N_3O_7$. Diese Säure bildet sich bei der Behandlung von Isatin mit wässerigem Ammoniak, besser stellt man sie durch Erhitzen des isa-

tinsauren Ammoniaks dar. Zu diesem Zwecke setzt man zu einer weingeistigen Lösung von isatinsaurem Kali schwefelsaures Ammoniak, wobei sich schwefelsaures Kali abscheidet, und dampft die Lösung ein. Es bleibt hierbei isatinaminsaures Ammoniak zurück, welches man mit Salzsäure zersetzt.

Die Isatinaminsäure bildet prächtig rothe Blättchen, ähnlich wie Jodquecksilber; sie löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol, leicht in Aether. Durch Säuren wird sie beim Kochen in Isatin und Ammoniak zerlegt. Die Entstehung der Säure aus Isatinsäure und Ammoniak erklärt die Gleichung:

$$2\,(C_{16}H_7NO_6) + NH_3 = C_{32}H_{13}N_3O_8 + 2\,HO.$$

Die Säure bildet mit 1 Aeq. Basis meist lösliche Salze.

Isamid, $C_{32}H_{14}N_4O_6$. Erhitzt man das isatinaminsaure Ammoniak stark, so verwandelt es sich unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Isamid:

$$NH_4O\,.\,C_{32}H_{12}N_3O_7 = C_{32}H_{14}N_4O_6 + 2\,HO.$$

Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei längerer Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Isatin. Es ist ein schönes gelbes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Beim längeren Kochen mit Wasser verwandelt es sich indessen in isatinaminsaures Ammoniak und löst sich somit auf.

Imasatin, $C_{32}H_{11}N_3O_6$. Man erhält dasselbe durch Einleiten von Ammoniak in eine weingeistige Lösung von Isatin, in welcher noch gepulvertes Isatin vertheilt ist, worauf zuerst eine völlige Lösung stattfindet, nach einigen Tagen aber sich Krystalle abscheiden. Das Imasatin ist graugelblich, in Wasser und Aether unlöslich, schwer löslich in kochendem Alkohol. Seine Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:

$$2\,(C_{16}H_5NO_4) + NH_3 = C_{32}H_{11}N_3O_6 + 2\,HO.$$

Weder durch Einwirkung von Säuren noch Alkalien kann man daraus wieder Isatin erhalten.

Isatimid, $C_{48}H_{17}N_5O_8$. Mit Weingeist befeuchtetes Isatin verwandelt sich bei der Einwirkung von Ammoniak unter gewissen, nicht genau bekannten Umständen in ein gelbes krystallinisches Pulver von Isatimid, das in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist, in ammoniakhaltigem Alkohol aber beim Kochen sich leicht löst. Durch Säuren wird es in Isatin und Ammoniak zerlegt. Seine Bildung und Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$3\,(C_{16}H_5NO_4) + 2\,NH_3 = C_{48}H_{17}N_5O_8 + 4\,HO.$$

Verwandlungen des Indigblaus durch Alkalien.

946. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge löst sich gepulverter Indigo mit gelbrother Farbe auf, und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von chrysanilsaurem Kali. Zersetzt man dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die Chrysanilsäure, die in Alkohol und Aether löslich ist; sie zersetzt sich übrigens leicht und man kennt daher ihre Zusammensetzung nicht.

Verdünnt man die Lösung von Indigo in kochender concentrirter Kalilauge mit Wasser, so scheidet sich Indigblau ab. Nach längerem Kochen bei Zutritt der Luft, schneller wenn man Braunstein zusetzt, findet dies nicht mehr statt, und die Flüssigkeit enthält nun anthranilsaures Kali gelöst.

Anthranilsäure, $HO.C_{14}H_6NO_3$, oder $NH.C_{12}H_5.C_2O_2\left\{\begin{matrix}H\\ \int\end{matrix}\right.O_2$.

Die Bildung dieser Säure aus Indigblau erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_5NO_2 + 2HO + 4O = C_{14}H_7NO_4 + 2CO_2.$$

Hat man Indigblau mit Kali und Braunstein längere Zeit gekocht, so sättigt man die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure, dampft sie ein, und löst durch kalten Weingeist das anthranilsaure Kali auf, woraus man durch Zusatz einer Säure die Anthranilsäure in gelblichen glänzenden Blättchen krystallisirt erhält. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Sie schmilzt bei 155° C. und sublimirt ähnlich wie Benzoësäure. Beim raschen Erhitzen (am besten gemengt mit Glas oder Sand) zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin:

$$C_{14}H_7NO_4 = C_{12}H_7N + 2CO_2.$$

Mit 1 Aeq. Metalloxyd bildet die Anthranilsäure krystallisirbare Salze, welche meist in Wasser löslich sind.

Die Anthranilsäure ist mit der Salicylaminsäure (472.) und der Benzaminsäure (164.) isomer. Sie lässt sich als Phenylcarbaminsäure betrachten (470.).

Die Anthranilsäure liefert bei der Behandlung mit salpeteriger Säure Salicylsäure, ($C_{14}H_7NO_4 + NO_3 = C_{14}H_6O_6 + HO + 2N$), die Benzaminsäure dagegen die der Salicylsäure isomere Oxybenzoësäure. Letztere Säure zerfällt beim Erhitzen nicht in Anilin und Kohlensäure.

Beim Erhitzen von Indigblau mit festem Kalihydrat auf 300° C.

erhält man, unter Entwickelung von Wasserstoff und Ammoniak, Salicylsäure (und Ameisensäure?):

$$C_{16}H_5NO_2 + 8HO = C_{14}H_6O_6 + NH_3 + C_2H_2O_4 + 2H.$$

Durch Chlor oder Brom wird trocknes Indigblau nicht angegriffen, aber mit Wasser befeuchtet, wird es schnell zerstört. Hierbei entstehen vielerlei Producte, nämlich bei Anwendung von Chlor: Chlorisatin, Bichlorisatin, Trichlorphenylsäure, Trichloranilin u. s. w. Man kann annehmen, dass das Chlor mit den Bestandtheilen des Wassers oxydirend wirkt, wodurch Isatin entsteht, welches indessen gleichzeitig durch weiteres Chlor in Chlorisatin und Bichlorisatin verwandelt wird. Die durch Chlor, Brom und Salpetersäure aus Indigo entstehenden Producte vergleichen sich in folgender Weise:

Durch Chlor.		Durch Brom.	
Chlorisatin	$C_{16}H_4ClNO_4$	Bromisatin	$C_{16}H_4BrNO_4$
Bichlorisatin	$C_{16}H_3Cl_2NO_4$	Bibromisatin	$C_{16}H_3Br_2NO_4$
Trichlorphenyls.	$C_{12}H_3Cl_3O_2$	Tribromphenyls.	$C_{12}H_3Br_3O_2$
Trichloranilin	$C_{12}H_4Cl_3N$	Tribromanilin	$C_{12}H_4Br_3N$

Durch Salpetersäure.	
Isatin	$C_{16}H_5NO_4$
Nitrosalicylsäure (Anilsäure)	$C_{14}H_5XO_6$
Trinitrophenylsäure	$C_{12}H_3X_3O_2$

Chlorophyll oder Blattgrün.

547. Der allgemeinst verbreitete Farbstoff, nämlich der in den grünen Theilen der Pflanzen, namentlich den Blättern vorkommende grüne Stoff, Chlorophyll genannt, ist nur sehr unvollständig bekannt. Man kann es aus den grünen Pflanzentheilen, worin es in Zellen als Flüssigkeit eingeschlossen oder in Körnern abgelagert ist, mittelst Aether ausziehen, und durch Verdunsten daraus mit anderen Stoffen gemengt erhalten, von denen man es zum Theil durch Behandlung mit Alkohol trennt. Das Blattgrün löst sich mit grasgrüner Färbung auf und wird durch Eindampfen wieder gewonnen. Zur weiteren Reinigung hat man es noch in concentrirter Salzsäure gelöst, durch

Wasser wieder gefällt, endlich noch in starker Kalilauge aufgelöst und durch Essigsäure wieder abgeschieden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese kräftig wirkenden Mittel Veränderungen des ursprünglichen Stoffs bewirkt haben.

Auf die angeführte Weise erhält man das Blattgrün als eine dunkelgrüne, erdige Masse, die eine Temperatur von 200° C. erträgt, ohne zu schmelzen oder zersetzt zu werden. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sowie auch in Aether, concentrirten Säuren und Alkalien. Seine Zusammensetzung ist unbekannt, doch soll es Stickstoff enthalten.

IX. Indifferente krystallisirbare Stoffe.

548. Eine Anzahl krystallisirbarer, stickstofffreier Stoffe, die keinen ausgeprägten Charakter an sich tragen, oder zum Theil noch so wenig genau bekannt sind, dass man ihren Platz in dem System nicht bestimmt bezeichnen kann, nennt man gewöhnlich Bitterstoffe, andere Süssstoffe, weil der Geschmack die erste hervorstechende Eigenschaft derselben ist.

Wir haben schon bei den Zuckerarten einen Theil derselben beschrieben, andere bei den Glucosiden, und es steht zu erwarten, dass mehrere der folgenden Stoffe sich als gepaarte Zuckerverbindungen ausweisen werden, wie dies denn schon für einige derselben durch die Eigenschaft nach dem Kochen mit Säuren Kupferoxyd zu reduciren (Pikrotoxin, Apiin, Glycyrrhizin), angedeutet ist, obwohl man die bei ihrer Zersetzung entstehenden Producte noch nicht genauer kennt. Andere verhalten sich insofern den Glucosiden, oder den Flechtenstoffen, ähnlich, als sie durch Einwirkung starker Säuren und Alkalien in bestimmte Säuren und indifferente Stoffe gespalten werden (z. B. Athamantin, Peucedanin).

Athamanthin: $C_{24}H_{15}O_7$.

549. Der ätherische Auszug der Wurzel und Samen von *Athamantha Oreoselinum* hinterlässt das Athamanthin als ein Oel, das nach einiger Zeit krystallisirt. Es bildet farblose, vierseitige Prismen, schmilzt bei 79° C., ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es eine krystallinische Verbindung. Beim Erhitzen zerlegt sich dieselbe in freie Salzsäure, Valeriansäure und Oroselon, $C_{14}H_5O_3$:

$$C_{24}H_{15}O_7 = C_{14}H_5O_3 + C_{10}H_{10}O_4.$$

Das Oroselon bildet farblose Krystalle, ohne Geruch und Geschmack, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich sind. Es ist nicht flüchtig. Beim Kochen mit Salzsäure nimmt es 1 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Oroselin, $C_{14}H_6O_4$, welches gleichfalls krystallisirt und in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Peucedanin (Imperatorin): $C_{24}H_{12}O_6$.

550. Es wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium* durch Ausziehen mit Weingeist erhalten. Es krystallisirt in kleinen sechsseitigen Prismen und schmilzt bei 75° C. Es verhält sich sonst dem Athamanthin ähnlich. Von Kali wird es gelöst und beim Kochen damit in Angelikasäure und Oroselin zersetzt:

$$C_{24}H_{12}O_6 + KO.HO = C_{10}H_7O_3.KO + C_{14}H_6O_4.$$

Pikrotoxin: $C_{20}H_{12}O_8$.

551. Dieser in den Kokkelskörnern vorkommende Stoff wird durch Ausziehen derselben mit Weingeist und Eindampfen der Lösung krystallisirt erhalten. Es bildet farblose durchsichtige Blättchen von unerträglich bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heissem, besonders aber in Alkohol und in Aether. Es ist äusserst giftig und wirkt in geringerer Menge Schwindel erregend.

Antiarin: $C_{28}H_{20}O_{10}$.

552. Es ist der wirksame Bestandtheil des Pfeilgiftes der Javanesen (*Upas antiar*), woraus es mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten erhalten, durch abermaliges Lösen in Wasser und Eindampfen in Krystallblättchen anschiesst. Es ist besonders in warmem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Es schmilzt bei 220° C. und erstarrt harzartig. In Wunden gebracht bewirkt es den Tod.

Cantharidin: $C_{10}H_6O_4$.

553. Der wirksame Bestandtheil der Canthariden wird durch Weingeist oder Aether ausgezogen und durch Verdunsten aus der Lösung krystallisirt erhalten. Es bildet farblose und geruchlose Tafeln, schmilzt bei 210° C., dabei theilweise sublimirend.

Es löst sich nicht in Wasser, aber in heissem Alkohol, Aether und Alkalien. Auf der Haut bringt es Blasen hervor.

Aloïn: $C_{34}H_{18}O_{14}+HO$.

554. In der Barbardoes-Aloë kommt ein krystallinischer Stoff vor, welchen man durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung im luftleeren Raum in farblosen sternförmig gruppirten Nadeln erhält. Er ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer löslich, leichter in der Wärme; die Lösungen schmecken erst süsslich, dann bitter. Beim Kochen mit Säuren und mit Alkalien wird er in ein dunkelbraunes Harz verwandelt. Bei 100° C. verlieren die Krystalle 1 Aeq. Wasser und in höherer Temperatur schmelzen sie und verwandeln sich in ein braunes Harz. Mit Brom in wässeriger Lösung zusammengebracht, erhält man Tribromaloïn, $C_{34}H_{15}Br_3O_{14}$, welches aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert die Aloë interessante Producte, welche wir etwas näher betrachten wollen.

Chrysamminsäure: $HO.C_{14}HN_2O_{11}=HO.C_{14}HX_2O_3$. Beim Kochen von Aloïn mit starker Salpetersäure, oder einfacher noch, unmittelbar durch Kochen von Aloë mit Salpetersäure, Einengen der Lösung und Neutralisation mit kohlensaurem Kali scheidet sich chrysamminsaures Kali ab, welches in kochendem Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt wird. Die Chrysamminsäure scheidet sich hierbei als ein grünlichgelbes, aus glänzenden Schüppchen bestehendes Pulver ab. Sie ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich, doch färbt sich das Wasser purpurroth und erhält einen bitteren Geschmack. In Alkohol und Aether, sowie in starken Säuren ist sie löslicher. Bei dem Erhitzen schmilzt sie und verpufft heftig unter Feuererscheinung. Die Chrysamminsäure liefert mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze, die alle schwer löslich sind und meist in kleinen goldgrün glänzenden Nadeln krystallisiren.

Das chrysamminsaure Kali, $KO.C_{14}HN_2O_{11}$, bildet goldgrüne Blätter, oder bei raschem Erkalten der Lösung ein carminrothes krystallinisches Pulver, das in Wasser äusserst schwer löslich ist.

Die Chrysamminsäure erleidet durch Behandlung mit Ammoniak eine Veränderung. Kocht man die Säure mit wässerigem Ammoniak, so scheidet die purpurrothe Lösung bei dem Erkalten metallisch grün glänzende Nadeln von Chrysamminamid aus. Durch Säuren wird aus der Lösung dieser Krystalle ein

mit dunkelolivengrüner Farbe krystallisirender Körper abgeschieden, welchen man Amidochrysamminsäure genannt hat. Durch Salpetersäure wird dieser Körper wieder in Chrysamminsäure übergeführt. Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist nicht bestimmt bekannt, so dass man ihre Entstehung noch nicht erklären kann.

Die Chrysamminsäure löst sich beim Kochen mit Schwefelkalium unter intensiv blauer Färbung auf, und beim Erkalten scheidet sich Hydrochrysamid, $C_{14}H_6N_2O_6$, in Krystallen aus, welche in durchfallendem Licht blau, in reflectirtem Licht kupferroth erscheinen. Es ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in kochendem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt violette Dämpfe und erleidet eine Zersetzung. Durch Salpetersäure wird es oxydirt, ohne jedoch wieder Chrysamminsäure zu bilden.

Olivil: $C_{28}H_{18}O_{10}$.

555. Das aus Olivenbäumen ausfliessende Gummi giebt an kochenden Alkohol einen Stoff ab, welcher sich bei dem Erkalten in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet. Er schmilzt bei 118° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer harzartigen Masse; in höherer Temperatur zersetzt er sich. In Wasser und Aether ist er wenig löslich, leicht in Alkohol und in Alkalien; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blutrother Farbe auf.

Columbin: $C_{42}H_{22}O_{14}$.

556. Es findet sich in der Columbowurzel neben Berberin und Columbosäure. Man zieht die Columbowurzel mit Weingeist aus, dampft die Lösung ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die erhaltene Lösung mit Aether, welcher das Columbin der wässerigen Lösung entzieht und dasselbe beim Verdunsten in farblosen Krystallen hinterlässt. Es schmeckt stark bitter, ist in kaltem Wasser unlöslich und schwer löslich in Weingeist.

Santonin: $C_{30}H_{18}O_6$.

557. Es findet sich in den Blumenköpfchen von *Artemisia Santonica*, dem sogenannten Wurmsamen, aus denen man es durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure darstellt. Es krystallisirt in flachen sechsseitigen Säulen, die farb-

und geruchlos sind und schwach bitter schmecken. Es schmilzt bei 168° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in höherer Temperatur sublimirt es zum Theil unzersetzt. Am Licht färbt es sich gelb. In kaltem Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kochendem Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es soll der wirksame Bestandtheil der Wurmsamen sein. Das Santonin zeigt schwachsaure Eigenschaften und löst sich in Alkalien zu leicht zersetzbaren salzartigen Verbindungen auf, die durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und in absolutem Alkohol löslich sind. Das Santonin-Natron, $NaO . C_{30}H_{18}O_6 + 8HO$, krystallisirt in wasserhellen rhombischen Tafeln. Beim Kochen der Lösung wird Santonin abgeschieden.

Apiïn: $C_{24}H_{14}O_{13}$.

558. Es kommt in der Petersilie (*Apium petroselinum*) vor. Man zieht die Pflanze mit kochendem Wasser aus, sammelt die beim Erkalten sich bildende grüne Gallerte und kocht sie mit Weingeist aus, wobei das Apiïn bei dem Erkalten gallertartig niederfällt und durch Behandlung mit Aether von Chlorophyll befreit wird.

Nach dem Trocknen ist das Apiïn ein zartes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser äusserst wenig, viel leichter in kochendem Wasser löslich ist und bei dem Erkalten als eine Gallerte sich ausscheidet. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul giebt es, selbst in verdünnter Lösung, eine blutrothe Färbung. Beim längeren Kochen mit Wasser verliert das Apiïn die Fähigkeit zu gelatiniren, und bei dem Erkalten scheidet sich ein flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_{15}$ ab. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Apiïn bei längerem Kochen in einen in Flocken sich abscheidenden Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{10}O_9$, verwandelt. Ob dabei gleichzeitig Zucker entsteht, ist nicht bestimmt erwiesen, aber wahrscheinlich.

Glycyrrhizin: $C_{36}H_{21}O_{14}$.

559. Dieser Körper findet sich in dem Süssholz (der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra*). Man kocht die Wurzel mit Wasser aus, fällt durch Zusatz von Bleiessig, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelblei getrennte Lösung ein. Das Glycyrrhizin ist ein hellgelbes, glänzendes, amorphes Pulver, das bei 200° C. zu einer dunkelbraunen Masse

schmilzt und sich in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich, schmeckt süss, hintennach kratzend. Es vereinigt sich mit Basen und mit Säuren. Seine Lösung giebt daher mit Chlorbarium einen Niederschlag, welcher Baryt enthält, und es wird gleichfalls durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung gefällt. Es ist der geistigen Gährung nicht fähig und ohne Wirkung auf polarisirtes Licht.

X. Aetherische Oele.

560. Mit dem Namen ätherische oder flüchtige Oele bezeichnet man eine Anzahl indifferenter organischer Stoffe, welche bei der gewöhnlichen Temperatur meistens flüssig, seltener fest sind, und in letzterem Falle beim Erhitzen leicht und unzersetzt schmelzen, für sich ohne Zersetzung flüchtig sind, und auch beim Erhitzen mit Wasser mit den Dämpfen desselben übergehen. Sie besitzen einen starken, theils angenehmen, theils widrigen Geruch, und einen brennenden Geschmack. In Wasser sind sie kaum löslich, doch ertheilen sie demselben ihren Geruch, aber in Alkohol und Aether, sowie in fetten Oelen, lösen sie sich leicht auf.

Sie kommen fast ausschliesslich in den Pflanzen vor und werden aus ihnen gewonnen, indem man die ölreichen Pflanzentheile mit Wasser in Destillirblasen zum Kochen erhitzt, wobei mit den Wasserdämpfen das flüchtige Oel übergeht. Das milchige Destillat trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die untere meistens aus, wenig Oel enthaltendem, Wasser, die obere aus dem ätherischen Oel besteht, das man abnimmt.

Um die leichten Oele von dem Wasser zu scheiden, wendet man die sogenannten Florentiner Flaschen (Fig. 32) an. Diese sind conisch geformt und haben unten eine Seitenröhre *bc*, welche nicht ganz so hoch als die Flasche reicht und oben bei *c* gebogen ist. Das bei der Destillation übergehende Gemenge von Oel und Wasser sammelt sich in der Flasche durch die Oeffnung *a* an; das Oel schwimmt oben bei *B*, das Wasser sinkt zu Boden und läuft zuletzt durch den Schnabel bei *c* ab. Hat sich eine genügende Menge von Oel gesammelt, so nimmt man es mit der Pipette ab.

Gewöhnlich ist das hierdurch erhaltene

flüchtige Oel ein Gemenge mehrerer organischer Stoffe; erhitzt man es für sich, so destillirt zu Anfang ein Kohlenwasserstoff über; der Siedepunkt steigt aber allmälig, und es geht später neben dem Kohlenwasserstoff ein auch Sauerstoff enthaltendes Oel über, welches man durch fractionirte Destillation trennen kann. Einige ätherische Oele bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel.

Setzt man die ätherischen Oele einer niedrigen Temperatur aus (z. B. 0°), so scheidet sich oft ein fester, krystallinischer Stoff aus ihnen ab, der den allgemeinen Namen Stearopten erhält, während der flüssig bleibende Theil Eläopten genannt wird. Zuweilen unterscheiden sich beide nicht in ihrer Zusammensetzung, wohl aber in ihren Eigenschaften; in anderen Fällen sind sie auch verschieden zusammengesetzt. Die unvermengt mit Eläoptenen vorkommenden Stearoptene nennt man auch Camphorarten, besonders die sauerstoffhaltigen.

Eine Anzahl ätherischer Oele, oder diesen nahestehender Stoffe, entsteht bei manchen chemischen Processen, besonders bei der trocknen Destillation organischer Körper, sowie durch Gährungsprocesse. Wir bringen die ätherischen Oele in drei Abtheilungen: 1. Kohlenwasserstoffe, 2. sauerstoffhaltige und 3. schwefelhaltige Oele.

---

1. Kohlenwasserstoffe.

561. Die sauerstoff- und schwefelfreien ätherischen Oele besitzen ein geringeres specifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt, als die sauerstoffhaltigen Oele, mit welchen sie häufig gemengt vorkommen. Der beste Weg, um aus solchen Gemengen das sauerstofffreie Oel für sich zu gewinnen, besteht darin, dass man das sauerstoffhaltige Oel zerstört, was meistens durch Erwärmen mit Kalihydrat gelingt, wodurch die letzteren in organische Säuren verwandelt werden, die beim Kali hinterbleiben, während der Kohlenwasserstoff unverändert überdestillirt. Die meisten dieser Kohlenwasserstoffe enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, wie 5 C : 4 H, doch wird ihre chemische Formel theils durch $C_{10}H_8$, theils durch $C_{20}H_{16}$ oder andere Multipla dargestellt. Man nennt diese Gruppe der ätherischen Oele im Allgemeinen Camphene. Viele derselben sind

indessen auch im engerem Sinne isomer, und unterscheiden sich oft nur durch den Geruch oder verschiedene Wirkung auf polarisirtes Licht. Mit Jod zusammengebracht, findet unter lebhafter Erwärmung mit einer Art Verpuffung eine Einwirkung statt, wobei ein Theil des Wasserstoffs durch Jod substituirt wird.

Camphene.

Terpentinöl: $C_{20}H_{16}$.

562. Die aus Einschnitten in die Rinde verschiedener Nadelhölzer (besonders von *Pinus*, *Abies*) ausfliessende zähe Flüssigkeit, die man Terpentin nennt, ist ein Gemenge von Terpentinöl mit harzartigen Stoffen, welche durch Destillation mit Wasser geschieden werden. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich ein Oel, welches sich bei der Condensation des Dampfes abscheidet und auf dem Wasser schwimmt.

Dieses Oel zeigt, aus verschiedenen Terpentinen gewonnen, etwas wechselnde Eigenschaften. Besonders unterscheidet sich das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*) von dem englischen (von *Pinus australis*) dadurch, dass es die Polarisationsebene des Lichts nach links dreht, während letzteres nach rechts dreht. Das im Handel vorkommende Oel ist nicht völlig rein; es enthält Säuren (Ameisensäure) und Zersetzungsproducte, welche sich bei der Darstellung gebildet haben. Um es zu reinigen, neutralisirt man die Säuren und destillirt im Vacuum aus dem Wasserbade.

Das Terpentinöl ist eine farblose dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch; sein specifisches Gewicht ist 0,864 bei 15° C. Es siedet bei 160° C. und seine Dampfdichte beträgt 4,698. In Wasser ist es fast unlöslich, doch nimmt dasselbe den Geruch des Oels an; in wässerigem Alkohol ist es wenig löslich, leicht in concentrirter Essigsäure, in jedem Verhältnisse mischbar mit absolutem Alkohol, Aether oder fetten Oelen. Es löst Schwefel in grosser Menge auf; auch Phosphor und viele andere in Wasser und Alkohol unlösliche Stoffe werden von Terpentinöl aufgenommen. Durch wiederholte Destillation, besonders unter stärkerem Drucke als dem gewöhnlichen Luftdruck, verändert das Terpentinöl seine Eigenschaften, nament-

lich steigt sein Siedepunkt, und seine Wirkung auf das polarisirte Licht verändert die Intensität.

$$\text{Terpin: } C_{20}H_{16} + 4HO = C_{20}H_{20}O_4.$$

563. Wenn Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung steht, so scheiden sich farblose Krystalle aus, welche man früher Terpentinölhydrat nannte. In ansehnlicher Menge kann man diese Krystalle leicht erhalten, wenn man 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht und 1 Thl. Weingeist mischt, und am besten in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Es scheiden sich hierbei, besonders im Sonnenlicht schnell, grosse farblose und durchsichtige rhombische Krystalle ab, die in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Oelen löslich sind.

Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_{20}H_{16} + 6HO$ darstellen. Sie schmelzen schon unter 100° C. und verlieren dabei, sowie auch im leeren Raum, 2 Aeq. Wasser. Die wasserfreie Verbindung, $C_{20}H_{20}O_4$, schmilzt erst bei 103° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, die nach einiger Zeit krystallisirt. Sie lässt sich in einem Gasstrom unzersetzt verflüchtigen.

Ein Theil des Terpentinöls verwandelt sich bei der Darstellung des Terpins in eine flüssige Verbindung, $C_{20}H_{20}O_4$, welche nicht krystallisirt, aber sonst dem Terpin sich ähnlich verhält. Das Terpin wirkt nicht circulärpolarisirend.

Terpinol, $C_{20}H_{17}O$. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Terpin in Wasser eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure und erwärmt zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit durch die Ausscheidung von Terpinol, das in feinen Tropfen in der Flüssigkeit vertheilt ist. Das Terpinol, dessen Bildung durch Austreten von 3 Aeq. Wasser aus 1 Aeq. Terpin stattfindet, besitzt einen angenehmen Geruch; sein specif. Gewicht ist 0,852, sein Siedepunkt 168° C.

564. Chlorwasserstoffsaures Terpentinöl. Leitet man gasförmige Chlorwasserstoffsäure in Terpentinöl, so wird eine grosse Menge davon absorbirt: die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet bei dem Erkalten eine Masse von Krystallen ab, während ein Theil stets flüssig bleibt. Presst man die Krystalle ab und löst sie in kochendem Alkohol auf, so scheiden sich beim Erkalten farblose, glänzende Nadeln von der Formel $C_{20}H_{16} . HCl$ ab. Es ist dies das salzsaure Terpentinöl, auch künstlicher

Camphor genannt, weil es einen camphorartigen Geruch besitzt. Aus französischem Terpentinöl dargestellt, dreht es die Polarisationsebene links, aus englischem Terpentinöl dargestellt dreht es, wie dieses, rechts. Es schmilzt bei 150° C. und siedet bei 170° C. unter theilweiser Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Lackmus; mit kohlensaurem Natron zusammengebracht, erleidet es keine Veränderung; leitet man es aber in Dampfform über auf 160° C. bis 200° C. erhitzten Kalk, so tritt Chlorwassertoffsäure aus und es destillirt ein Kohlenwasserstoff über, welcher in Bezug auf Zusammensetzung, specifisches Gewicht und Siedepunkt von dem ursprünglichen Terpentinöl nicht verschieden ist, aber sich von demselben dadurch unterscheidet, dass er nicht auf polarisirtes Licht wirkt. Man hat diesen Kohlenwasserstoff Camphilen (Dadyl) genannt. Mit Chlorwasserstoff vereinigt er sich wieder zu einer krystallisirbaren Verbindung, welche, mit Ausnahme des Rotationsvermögens, alle Eigenschaften des chlorwasserstoffsauren Terpentinöls besitzt.

Das mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte Terpentinöl krystallisirt, wie erwähnt, nur zum Theil, ein anderer Theil bleibt auch beim starken Abkühlen flüssig. Diese Flüssigkeit besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Krystalle. Salpetersäure greift beim Kochen das flüssige salzsaure Terpentinöl an und zerstört es; die feste Chlorwasserstoffverbindung bleibt unverändert und sublimirt. Leitet man die Dämpfe dieser Flüssigkeit über erhitzten Kalk, so erhält man abermals ein dem Terpentinöl ähnliches Oel, welches aber auf polarisirtes Licht nicht wirkt und mit Chlorwasserstoff wieder eine flüssige Verbindung liefert. Man hat diese dritte isomere Verbindung Terebilen genannt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl langsam Chlorwasserstoffsäure, so dass keine bedeutende Erwärmung eintritt, so bildet sich eine andere Verbindung von der Formel $C_{20}H_{16} + 2HCl$, welche anfangs flüssig ist, an der Luft aber bald fest wird.

Das Terpinol und das Terpin verbinden sich gleichfalls mit Chlorwasserstoffsäure. Leitet man Chlorwasserstoffsäure in Terpinol, so scheiden sich farblose Nadeln von Perlmutterglanz aus, die bei 50° C. schmelzen und leicht in Alkohol löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist: $C_{20}H_{16} + 2HCl$. Bei der Destillation über Aetzkalk erhält man daraus n nach Rosmarin riechendes Oel, $C_{20}H_{16}$. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser verwandeln sie sich in Terpinol, $C_{20}H_{17}O$. und Chlorwasserstoffsäure.

Erhitzt man die aus Terpinol und Chlorwasserstoffsäure erhaltene Verbindung in zugeschmolzenen Glasröhren mit Ammoniak, so erhält man Salmiak und ein nach Citronen riechendes Oel.

565. Das Terpentinöl erleidet beim Zusammenkommen mit concentrirter Schwefelsäure interessante isomere Umwandlungen. Mischt man unter fortwährender Abkühlung Terpentinöl mit $\frac{1}{20}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure und lässt die Mischung einige Zeit stehen, so erhält man eine rothbraune dicke Flüssigkeit, welche sich zuletzt in zwei Schichten theilt, eine obere dünnflüssige und ölartige, sowie eine schwarze saure Flüssigkeit. Giesst man die obere Flüssigkeit ab und erhitzt sie zum Sieden, so destillirt zuerst ein Oel über, das in Bezug auf Zusammensetzung mit dem Terpentinöl übereinstimmt, sich aber dadurch von demselben und den anderen isomeren Stoffen des Terpentinöls unterscheidet, dass es wie Thymian riecht, sich gegen polarisirtes Licht unwirksam verhält und mit Chlorwasserstoffsäure eine flüssige Verbindung von der Formel $C_{40} H_{32} . HCl$ bildet. Man hat dieses Oel Tereben genannt. Sein specif. Gewicht ist 0,872; sein Siedepunkt 171° C.

Neben dem Tereben ist in dem durch Schwefelsäure veränderten Terpentinöl noch ein anderes Oel enthalten, das man Colophen genannt hat. Bei der Rectification steigt der Siedepunkt zuletzt bis 310° C., bei welcher Temperatur eine dicke Flüssigkeit übergeht, die in durchfallendem Lichte farblos, in reflectirtem dagegen blau gefärbt erscheint. Ihr specif. Gewicht beträgt 0,940 bei 9° C. Sie wirkt nicht auf die Polarisationsebene. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sie eine sehr unbeständige Verbindung, der schon durch kohlensauren Kalk die Säure entzogen wird.

Aehnliche Verbindungen wie mit Chlorwasserstoffsäure gehen alle diese ätherischen Oele auch mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure ein.

Chlor verwandelt sowohl das Terpentinöl als die anderen isomeren Oele in chlorhaltige Substitutionsproducte, welche zähe Flüssigkeiten von camphorartigem Geruch darstellen. Ihre Zusammensetzung ist: $\left.\begin{matrix} C_{20} H_{12} \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$.

Salpetersäure greift das Terpentinöl besonders beim Erwärmen heftig an und bildet eine Anzahl theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Producte. Mit den Wasserdämpfen entweichen hierbei Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure; in der Retorte bleiben Oxalsäure und Terebinsäure, $HO . C_{14} H_9 O_7$,

welche in geraden vierseitigen Prismen krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, und mit den Basen lösliche und krystallisirbare Salze bildet. Beim Erhitzen zerfällt die Säure in Pyroterebinsäure, $C_{12} H_{10} O_4$, und Kohlensäure, welch' erstere Säure, als eine ölartige Flüssigkeit erhalten wird.

Die Pyroterebinsäure siedet bei 210° C. Sie ist in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt sie in Essigsäure und Buttersäure, wonach sie der sogenannten Reihe der Oelsäuren (150.) angehört.

Citren oder Citronenöl: $C_{20} H_{16}$.

566. In den Citronenschalen ist ein ätherisches Oel enthalten, welches man durch Auspressen gewinnen kann, sowie auch durch Destillation mit Wasser, in welch' letzterem Falle aber das destillirte Oel einen weniger angenehmen Geruch besitzt. Das Citronenöl ist eine farblose Flüssigkeit von 0,850 specif. Gewicht, die bei 173° C. siedet und den charakteristischen angenehmen Geruch der Citronen besitzt. Es zeigt dieselbe Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte wie das Terpentinöl; es dreht die Polarisationsebene rechts. Mit Salzsäure bildet es eine krystallinische und eine flüssige Verbindung, welche beide die Zusammensetzung $C_{20} H_{16} + 2 HCl$ besitzen. Das chlorwasserstoffsaure Terpinol, $C_{20} H_{16} + 2 HCl$, welches diesen Verbindungen gleichfalls isomer ist, soll man mittelst Kalium (oder Ammoniak) in Citronenöl überführen können, das somit aus Terpentinöl künstlich dargestellt wäre. Das chlorwasserstoffsaure Citronenöl liefert übrigens, mit Kalk zerlegt, zwei von dem ursprünglichen Citronenöl verschiedene, isomere Oele, welche man Citril und Citronil genannt.

567. Das Bergamottöl und das Pomeranzenöl, die man in gleicher Weise wie das Citronenöl aus den Schalen der Bergamottcitrone und der Orange gewinnt, sind den vorher beschriebenen Oelen in vieler Beziehung ähnlich, sie besitzen einen eigenthümlichen Geruch und drehen die Polarisationsebene nach rechts. Das Pomeranzenöl soll mit Chlorwasserstoff eine Verbindung von der Formel $3 C_{20} H_{16} + 2 HCl$ geben.

568. Copaivaöl, $C_{20} H_{16}$, wird durch wiederholte Destillation des Copaiva-Balsams mit Wasser als ein farbloses Oel vom Geruch des Balsams und scharfem Geschmack erhalten. Specif. Gewicht = 0,878. Siedepunkt 245 bis 260° C.

Mit Chlorwasserstoffsäure liefert es Krystalle von der Formel $C_{20}H_{16} + 2HCl$, die bei 54° C. schmelzen und bei 185° C. unter Zersetzung sieden.

569. Templinöl. Dieses aus den Zapfen der Weisstanne (*Pinus picea*) durch Destillation mit Wasser gewonnene Oel ist farblos, riecht balsamisch, siedet bei 172° C. und zeigt ein specif. Gewicht von 0,856 bei 6° C. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Mit Salpetersäure und Alkohol bildet es Terpinkrystalle. Mit Salzsäure gesättigt, bildet es keine krystallisirende Verbindung; die alkoholische Lösung scheidet jedoch bei dem Einleiten von Salzsäure Krystalle von der Formel $C_{20}H_{16} + 2HCl$ ab.

570. Das Wacholderbeeröl, $C_{20}H_{16}$, welches durch Destillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten wird, besteht aus zwei verschiedenen, aber isomeren Oelen. Es bildet leicht dem Terpin ähnliche Krystalle, $C_{20}H_{16} + 4HO$.

571. Noch viele andere durch Destillation aus Pflanzen erhaltene Oele gehören zu dieser Gruppe der Camphene, von welchen wir bei den aus sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Verbindungen gemengten Oelen noch einige kennen lernen. Seiner Zusammensetzung nach gehört noch hierher das

Kautschin, $C_{20}H_{16}$, welches einen Bestandtheil des bei der trocknen Destillation von Kautschuk erhaltenen Oels bildet und bei 171° C. siedet; ferner Petrolen, $C_{20}H_{16}$, das durch Destillation bituminöser Schiefer gewonnen wird. Es siedet bei 280° C. und seine Dampfdichte ist doppelt so gross, wie die des Terpentinöls.

Andere Kohlenwasserstoffe.

572. Ausser den Camphenen, die sämmtlich nach der Formel C_5H_4 zusammengesetzt sind, existirt noch eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in einem anderen Verhältniss enthalten. Wir haben schon viele derselben näher bei den Stoffen, aus welchen sie entstehen, besprochen, wie z. B. Methyl C_2H_3, Aethyl C_4H_5, Methylwasserstoff C_2H_4, Aethylwasserstoff C_4H_6, Amyl $C_{10}H_{11}$, Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$, Butyl C_8H_9, Benzol $C_{12}H_6$,

Toluol $C_{14}H_8$ und andere; ferner die zahlreichen Kohlenwasserstoffe, welche gleiche Aequivalente von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, nämlich:

Methylen (?) . .	C_2H_2	Caprylen . . .	$C_{12}H_{12}$
Oelbildendes Gas und Aetherin .	C_4H_4	Paramylen . .	$C_{20}H_{20}$
		Ceten	$C_{32}H_{32}$
Propylen . . .	C_6H_6	Metamylen . .	$C_{40}H_{40}$
Butyren	C_8H_8	Ceroten . . .	$C_{54}H_{54}$
Amylen	$C_{10}H_{10}$	Melen	$C_{60}H_{60}$.

Alle diese homologen Stoffe sind durch die Eigenschaft charakterisirt, mit wasserfreier Schwefelsäure Verbindungen einzugehen, und sie lassen sich auf diese Weise von anderen Kohlenwasserstoffen trennen.

573. Unter den in der Natur vorkommenden Stoffen, welche eine entsprechende Zusammensetzung besitzen, ist zu erwähnen das

Rosenöl, welches durch Destillation der Rosenblätter mit Wasser gewonnen ist. In der Kälte scheidet sich ein krystallinischer Stoff (Rosenölstearopten) aus demselben ab, welcher geruchlos und farblos ist, bei 75° C. schmilzt, und bei 280 bis 300° C. siedet. Man nimmt die Formel desselben zu $C_{16}H_{16}$ an.

Das Steinöl (*Petroleum*), welches an mehreren Orten, z. B. am caspischen Meer (Baku), in China, Italien (bei Amiano), aus der Erde hervorquillt (gewöhnlich zugleich mit warmem oder kaltem Wasser) ist nicht überall derselben Natur; es enthält oft nicht flüchtige Stoffe beigemengt, von denen es durch Destillation mit Wasser befreit wird. Es hat ein specif. Gewicht von etwa 0,84, riecht eigenthümlich und besteht aus mehreren isomeren Stoffen; durch wiederholte Destillation lässt sich ein schon bei 90° C. siedender Kohlenwasserstoff n(CH) abscheiden, während die letzten Antheile erst bei 300° C. übergehen. Es ist indessen noch nicht gelungen, bestimmt charakterisirte Stoffe aus dem Steinöl abzuscheiden. Man wendet es in den Laboratorien zum Aufbewahren von Kalium und Natrium an, wozu es durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium von Wasser gänzlich befreit sein muss. Es wird durch Salpetersäure, Schwefelsäure und andere Stoffe schwieriger als die anderen ätherischen Oele angegriffen.

Naphtalin: $C_{20}H_8$.

574. Das Naphtalin ist ein allgemeines Zersetzungsproduct organischer Stoffe, wenn diese starker Glühhitze bei abgehaltener

Luft ausgesetzt werden, und zwar nicht nur solcher Stoffe von höherem Aequivalent, sondern selbst der einfachsten, wie Alkohol, Essigsäure u. s. w. In reichlicher Menge tritt es aber besonders bei der trocknen Destillation höher zusammengesetzter Stoffe auf, und es bildet einen Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers, aus dem es leicht in grosser Menge dargestellt werden kann. Bei der Destillation des Theers gehen zuerst leichte flüchtige Oele über, später folgt Naphtalin, welches beim Erkalten erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist, leichter noch durch Sublimation (wobei man ähnlich wie bei der Darstellung der Benzoësäure verfährt) rein erhalten wird.

Das Naphtalin krystallisirt in glänzend weissen rhombischen Blättchen, von eigenthümlichem, haftendem Geruch; es schmilzt bei 79° C., siedet bei 212° C., sublimirt aber schon in weit niederer Temperatur. (Obgleich es daher fest ist, rechnen wir das Naphtalin zu den ätherischen Oelen, so gut wie die Stearoptene, welche sich aus den ätherischen Oelen abscheiden.) Seine Dampfdichte beträgt 4,53, wonach die durch die Formel $C_{20} H_8$ dargestellte Menge 4 Vol. Dampf bildet. In Wasser ist es unlöslich, Alkohol und noch mehr Aether lösen es leicht auf. Es lässt sich nur schwierig entzünden, und verbrennt mit stark russender Flamme.

Das Naphtalin liefert eine Reihe interessanter Producte, von welchen wir einige näher anführen wollen.

575. Naphtalin und Chlor. Chlorgas wirkt auf Naphtalin lebhaft ein, wobei dieses zuerst schmilzt, bei fortgesetzter Behandlung mit Chlor aber wieder fest wird. Um die Einwirkung zu Ende zu bringen, muss man zuletzt die Masse erwärmen, während trocknes Chlor im Ueberschuss eingeleitet wird.

Das zuerst gebildete flüssige Product entsteht, seiner Formel nach, durch einfache Aufnahme von 2 Aeq. Chlor; in dem festen sind dagegen 4 Aeq. Chlor, ohne Austritt von Wasserstoff, aufgenommen worden. Ihre Formeln sind also:

$$C_{20} H_8 . Cl_2$$
$$C_{20} H_8 . Cl_4.$$

Beide Stoffe erleiden durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor weitere Veränderungen; der erste verwandelt sich zuerst in den zweiten, welcher dann mit Chlor einen Theil seines Wasserstoffs auswechselt und so die substituirten Verbindungen erzeugt:

$$C_{20} H_7 Cl_5$$
$$C_{20} H_6 Cl_6.$$

Alle diese Verbindungen zersetzen sich bei dem Erhitzen, oder leichter noch bei der Behandlung mit Kali, in der Weise, dass Chlorwasserstoff austritt. Die erste Verbindung verliert dabei 1 Aeq. Chlorwasserstoff, die zweite und die daraus abgeleiteten Substitutionsproducte verlieren 2 Aeq. Chlorwasserstoff. Man erhält so:

$C_{20}H_8Cl_2 = HCl + C_{20}H_7Cl$ (Chlornaphtalin)
$C_{20}H_8Cl_4 = 2HCl + C_{20}H_6Cl_2$ (Dichlornaphtalin)
$C_{20}H_7Cl_5 = 2HCl + C_{20}H_5Cl_3$ (Trichlornaphtalin)
$C_{20}H_6Cl_6 = 2HCl + C_{20}H_4Cl_4$ (Tetrachlornaphtalin).

Die ursprünglichen Verbindungen lassen sich daher als Chlorwasserstoff-Chlornaphtalin oder Di-, Tri-, Tetrachlornaphtalin betrachten. Man kennt indessen noch weitere chlorhaltige Substitutionsproducte. Behandelt man nämlich Trichlornaphtalin anhaltend mit Chlor, so erhält man noch die Verbindungen:

$$\begin{matrix} C_{20}H_2Cl_6 \\ C_{20}\quad\ Cl_8 \end{matrix}$$

welche beide als gechlorte Naphtaline betrachtet werden können.

Man kennt alle die diesen Chlorverbindengen entsprechenden Bromverbindungen; es sind farblose, fast alle krystallisirbare Stoffe.

576. Naphtalin und Salpetersäure. Beim Vermischen derselben, besonders in der Wärme, erhält man je nach der Concentration der Säure und der Dauer der Einwirkung drei verschiedene Substitutionsproducte:

Nitronaphtalin	$C_{20}H_7X$
Binitronaphtalin	$C_{20}H_6X_2$
Trinitronaphtalin	$C_{20}H_5X_3$.

Es sind sämmtlich gelb gefärbte krystallisirende Stoffe, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich sind, besonders leicht das Nitronaphtalin.

Ein anderer Theil das Naphtalins erleidet durch Einwirkung der Salpetersäure eine weitere Zersetzung; unter Aufnahme von Sauerstoff spaltet er sich in Phtalsäure, $C_{16}H_6O_8$, und Oxalsäure, $C_{20}H_8 + 16O = C_{16}H_6O_8 + C_4H_2O_8$. In gleicher Weise verhalten sich die chlorhaltigen Substitutionsproducte, welche indessen um so schwieriger angegriffen werden, je reicher sie an Chlor sind.

Die Phtalsäure, $2HO . C_{16}H_4O_6$, oder $\left.\begin{matrix} C_{16}H_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$,

erhält man am besten beim Kochen von Chlorwasserstoff-Chlornaphtalin, $C_{20}H_8Cl_2$, mit Salpetersäure. Dasselbe löst sich allmälig auf und beim Erkalten krystallisirt Phtalsäure in warzenförmig gruppirten Blättchen aus. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Die Phtalsäure bildet mit 2 Aeq. Basis neutrale Salze, mit 1 Aeq. Basis saure Salze, welche meistens krystallisiren.

Beim Erhitzen verliert die Säure 2 Aeq. Wasser und sublimirt als wasserfreie Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid, $C_{16}H_4O_6$, in schönen farblosen Nadeln, die von kaltem Wasser nicht verändert, von kochendem wieder in Phtalsäurehydrat verwandelt werden.

Das Phtalsäureanhydrid löst sich leicht in wässerigem Ammoniak auf, und beim Verdunsten krystallisirt phtalaminsaures Ammoniak, welches bei 120° C. Ammoniak verliert und Phtalaminsäure, $C_{16}H_7NO_6$, oder $NH_2 . C_{16}H_4O_4\}H\}O_2$, zurücklässt. Durch längeres Kochen dieser Säure mit Wasser erhält man wieder phtalsaures Ammoniak:

$$C_{16}H_7NO_6 + 2HO = NH_3 . C_{16}H_6O_8.$$

Dampft man phtalsaures Ammoniak zur Trockne ein, so hinterbleibt zweifach-phtalsaures Ammoniak, $NH_3 . C_{16}H_6O_8$, welches beim Erhitzen ein in feinen glänzenden Blättchen erscheinendes Sublimat von Phtalimid, $C_{16}H_5NO_4$, oder $C_{16}H_4O_4\}H\}N$, giebt:

$$NH_3 . C_{16}H_6O_8 = 4HO + C_{16}H_5NO_4.$$

Behandelt man die höheren Chlorverbindungen des Naphtalins mit Salpetersäure, so erhält man entsprechende chlorhaltige Phtalsäuren, z. B. Dichlorphtalsäure, $C_{16}H_4Cl_2O_8$, und Trichlorphtalsäure, $C_{16}H_3Cl_3O_8$, welche gegen Ammoniak in gleicher Weise wie die Phtalsäure sich verhalten. Da indessen diese chlorhaltigen Naphtaline schwieriger von Salpetersäure angegriffen werden, so entstehen zuerst andere Producte, und man sieht somit, dass Phtalsäure und Oxalsäure zwar die Endglieder der Zersetzung durch Salpetersäure sind, dass aber zuvor eine Reihe anderer Körper entsteht, welche indessen leicht durch Salpetersäure weiter zersetzt werden.

Nitrophtalsäure, $C_{16}H_5XO_8$. Bei dem Kochen von

Naphtalin mit Salpetersäure entsteht neben den Nitronaphtalinen und Phtalsäure stets eine gewisse Menge von Nitrophtalsäure, welche zuletzt beim Eindampfen der Lösung in gelben rhombischen Tafeln krystallisirt. Sie verhält sich der Phtalsäure in allen Beziehungen entsprechend.

577. Behandelt man das Chlorwasserstoff-Trichlornaphtalin, $C_{20}H_7Cl_5$, mit kochender Salpetersäure, so erhält man je nach der Dauer und Stärke der Einwirkung folgende Producte:

$$C_{20}H_7Cl_5 + 4O = 3HCl + C_{20}H_4Cl_2O_4$$ Chloroxenaphtose,

$$C_{20}H_7Cl_5 + 2HO + 4O = 4HCl + C_{20}H_5ClO_6$$ Chlornaphtalinsäure.

$$C_{20}H_7Cl_5 + 6HO + 16O = 5HCl + \underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}}.$$

Das erste Product, $C_{20}H_4Cl_2O_4$, Chloroxenaphtose genannt, ist das der Chlornaphtalinsäure entsprechende Chlorid, $C_{20}H_4ClO_4 . Cl$; es ist eine gelbe, krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Substanz, welche durch weingeistiges Kali sogleich in Chlorkalium und die Kaliverbindung der Chlornaphtalinsäure, $C_{20}H_5ClO_6$, verwandelt wird:

$$C_{20}H_4Cl_2O_4 + 2KO = KCl + KO . C_{20}H_4ClO_5.$$

Die Chlornaphtalinsäure bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die bei 200° C. schmelzen und beim Erhitzen unzersetzt sublimiren. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung und bildet mit 1 Aeq. Basis gelbe oder rothe krystallinische Salze. Ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und ihren Zersetzungen zufolge (sie liefert mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure) ist sie einfach gechlortes Alizarin (531.), und es lässt sich somit erwarten, dass es gelingen wird, sie in Alizarin überzuführen. Es ist nämlich:

Alizarin (Lizarinsäure) . . . $C_{20}H_6O_6$

Chlornaphtalinsäure . . . . $C_{20}H_5\left\{\begin{matrix}\\Cl\end{matrix}\right\}O_6$.

578. Naphtalin und Schwefelsäure. Das Naphtalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure in reichlicher Menge auf, besonders bei gelindem Erwärmen und bei dem Stehen an der Luft erstarrt nach einigen Tagen die dicke Flüssigkeit zu einer

Krystallmasse. Dieselbe ist ein Gemenge zweier Säuren, nämlich von Thionaphtalinsäure (Naphtalinunterschwefelsäure),

$$2\,HO\,.\,C_{20}H_6\,.\,2\,S_2O_5, \text{ oder } C_{20}H_6\,.\,2\,S_2O_4\Big\}_{H_2}O_4,$$

und Sulfonaphtalinsäure (Naphtalinunterschwefelsäure),

$$HO\,.\,C_{20}H_7\,.\,S_2O_5, \text{ oder } C_{20}H_7\,.\,S_2O_4\Big\}_{H}O_2,$$

welche beide dadurch getrennt erhalten werden, dass man ihre wässerige Lösung mit Bleioxyd sättigt, die Lösung eindampft, und die hinterbleibenden Bleisalze mit Alkohol behandelt, worin das thionaphtalinsaure Bleioxyd ($2\,PbO\,.\,C_{20}H_6\,.\,2\,S_2O_5$) unlöslich ist, während das sulfonaphtalinsaure Bleioxyd ($PbO\,.\,C_{20}H_7\,.\,S_2O_5$), sich löst und durch Abdampfen erhalten wird. Die Salze beider Säuren sind in Wasser löslich, die ersteren aber meist unlöslich in Alkohol.

Die Chlor-, Brom- und Nitroverbindungen des Naphtalins verhalten sich gegen Schwefelsäure in gleicher Weise wie das Naphtalin. Aus den Chlornaphtalinen hat man z. B. erhalten:

Sulfochlornaphtalinsäure . . . . $HO\,.\,C_{20}H_6Cl\,.\,S_2O_5$

Sulfodichlornaphtalinsäure . . $HO\,.\,C_{20}H_5Cl_2\,.\,S_2O_5$

Sulfotrichlornaphtalinsäure . . $HO\,.\,C_{20}H_4Cl_3\,.\,S_2O_5$

Sulfotetrachlornaphtalinsäure $HO\,.\,C_{20}H_3Cl_4\,.\,S_2O_5$.

Die Sulfonitronaphtalinsäure, $HO\,.\,C_{20}H_6X\,.\,S_2O_5$, kann sowohl aus Nitronaphtalin, $C_{20}H_7X$, durch Behandlung mit Schwefelsäure, als aus Sulfonaphtalinsäure durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten werden. In letzterem Falle entsteht auch die Sulfodinitronaphtalinsäure, $HO\,.\,C_{20}H_5X_2\,.\,S_2O_5$.

579. Die Nitronaphtaline liefern ferner noch eine Anzahl abgeleiteter Producte von theils sauren, theils basischen Eigenschaften. Das Naphtalidin (399.) und das Naphtidin (400.) haben wir schon früher kennen gelernt.

Thionaphtamsäure und Naphtionsäure. Diese zwei Säuren entstehen gleichzeitig aus Nitronaphtalin bei der Einwirkung von schwefeligsaurem Ammoniak. Kocht man eine alkoholische Lösung von Nitronaphtalin mit schwefeligsaurem Ammoniak, so wird sie erst roth, dann gelb und scheidet sich beim Erkalten in zwei Schichten, deren obere beim Einengen eine Krystallisation von thionaphtamsaurem Ammoniak liefert, während die Mutterlauge naphtionsaures Ammoniak enthält.

Beide Säuren sind isomer und ihre Formel ist:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Thionaphtamsäure}\\ \text{Naphtionsäure}\end{array}\right\} HO\,.\,C_{20}\,H_8\,N\,S_2\,O_5 = NH\,.\,C_{20}\,H_7\,S_2\,\left.\begin{array}{l}O_6\\ H\end{array}\right\} O_2.$$

Ihre Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{20}\,H_7\,NO_4 + 6\,SO_2 + 2\,HO = C_{20}\,H_9\,N\,S_2\,O_6 + 4\,SO_3.$$

Die Naphtionsäure wird durch Säuren als weisses krystallinisches Pulver gefällt, das in Wasser und Weingeist äusserst wenig löslich ist. Weder durch kochende Salzsäure noch durch Kalilauge wird sie zersetzt. Ihre Salze sind sämmtlich löslich und krystallisiren leicht; die Lösungen zeigen selbst in sehr verdünntem Zustande blauen Schiller (Fluorescenz).

Die Thionaphtamsäure lässt sich dagegen nicht ohne Zersetzung aus ihren Salzen abscheiden, sondern sie zerfällt dabei in Schwefelsäure und Naphtalidin:

$$HO\,.\,C_{20}\,H_8\,N\,.\,S_2\,O_5 = 2\,SO_3 + C_{20}\,H_9\,N.$$

Ihre Salze sind alle löslich und krystallisirbar, von gleicher Zusammensetzung mit den entsprechenden naphtionsauren Salzen.

Die Sulfonitronaphtalinsäure giebt bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine, wahrscheinlich mit der Naphtionsäure identische Säure, die man Sulfonaphtalidamsäure genannt hat. Ihre Formel ist: $HO\,.\,C_{20}\,H_8\,N\,.\,S_2\,O_5$.

580. Dem Naphtalin ähnliche Stoffe, die dasselbe oft begleiten, sind Paranaphtalin, Pyren, denen man die Formel: $C_{30}H_{12}$ beilegt. Sie sind dem Naphtalin polymer. Das Chrysen, $C_{12}H_4$, welches bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergeht, bildet gelbe Krystallblättchen, die in Alkohol und Aether nur wenig löslich sind.

---

2. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

581. Dieselben unterscheiden sich im Allgemeinen von den vorhergehenden Oelen durch ein höheres specif. Gewicht und höheren Siedepunkt; sie lösen sich leichter in Wasser und namentlich in verdünntem Weingeist auf, als die Kohlenwasserstoffe. Durch Einwirkung der Alkalien werden sie leicht verändert und meistens unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwickelung von Wasserstoff in Säuren verwandelt.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele zeigen hinsichtlich ihres chemischen Charakters grosse Verschiedenheit. Einige derselben sind wohl charakterisirte Aldehyde, welche unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Säuren übergehen. Hierher gehört z. B. das Bittermandelöl, Zimmtöl, Rautenöl. Andere nähern sich in ihren Verhältnissen mehr den Säuren, z. B. das Oel der *Spiraea Ulmaria*, welches mit der salicyligen Säure identisch ist; noch andere sind zusammengesetzte Aetherarten, wie das Oel von *Gaultheria procumbens*, welches fast nur aus Methylsalicylsäure besteht.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sind nicht alle fertig gebildet in der Natur enthalten, sondern sie entstehen häufig erst aus in Pflanzen vorkommenden Stoffen durch einen Gährungsprocess. Wir haben diesen bei dem Bittermandelöl, welches aus Amygdalin (515.) sich bildet, näher verfolgt. Die durch Gährung vieler Pflanzen sich bildenden Oele, die man noch nicht näher kennt, nennt man im Allgemeinen Fermentöle.

Einige sauerstoffhaltige Oele finden sich in der Natur unvermischt mit sauerstofffreien Oelen und sie lassen sich in diesem Falle leicht rein darstellen, aber gewöhnlich kommen beiderlei Oele gemengt vor. In letzterem Falle kann man zwar das sauerstofffreie Oel für sich erhalten, indem man durch Destillation über Kalihydrat das sauerstoffhaltige zerstört, aber letzteres kann oft nur schwierig durch fractionirte Destillation, wobei man stets die bei höherer Temperatur übergehenden Antheile für sich sammelt, in reinem Zustande abgeschieden werden.

Wir werden zuerst diejenigen von ihnen beschreiben, welche frei von Kohlenwasserstoffen erhalten werden.

Gewöhnlicher Camphor: $C_{20}H_{16}O_2$.

582. Der gemeine Camphor, den man auch japanischen Camphor nennt, wird aus *Laurus Camphora* gewonnen, in dessen Holz er in grosser Menge enthalten, zuweilen in deutlichen Krystallen abgelagert ist. Das Holz erhitzt man mit Wasser in eisernen Destillirapparaten, deren thönerner Helm mit Reisstroh ausgelegt ist, woran der Camphor in Krystallen sich absetzt. Man reinigt denselben in Europa durch Sublimation mit etwas Kalk und Kohle in gläsernen Kolben, ähnlich denjenigen, welche man zur Sublimation des Salmiaks benutzt. Der Camphor setzt sich in dem oberen Theile des Sublimirkolbens als eine farblose durchsichtige krystallinische Masse ab, die man in den Handel bringt.

Der Dampf des Camphors zeigt bei gewöhnlicher Tempera-

tur keine merkliche Tension, und doch verbreitet er einen durchdringenden charakteristischen Geruch; dass aber gleichwohl eine nicht unbedeutende Dampfbildung bei niederer Temperatur stattfindet, erkennt man daran, dass, wenn man auf den Boden einer verschlossenen Flasche ein Stück Camphor legt und sie auf eine schwach erwärmte Stelle bringt, derselbe allmälig sich an die oberen, kälteren Theile der Flasche in kleinen schönen Krystallen ansetzt. Der Camphor schmilzt bei 175° und siedet bei 205°. Sein specif. Gewicht ist 0,985, seine Dampfdichte 5,32. Er ist elastisch und lässt sich daher schwierig pulvern, ausser unter Zusatz von Alkohol. In Wasser ist der Camphor nur sehr wenig löslich, leichter in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure. Ein Stück Camphor, das man auf Wasser wirft, schwimmt darauf unter fortwährender Bewegung, indem es sich dreht. In alkoholischer Lösung dreht er die Polarisationsebene rechts.

Durch Chlor wird er schwierig angegriffen; in seiner Auflösung in Phosphorchlorür verwandelt ihn Chlorgas in das Substitutionsproduct $C_{20}H_{10}Cl_6O_2$.

Mit wasserfreier Phosphorsäure oder Zinkchlorid erhitzt, liefert der Camphor Cymol, $C_{20}H_{14}$, und Wasser:

$$C_{20}H_{16}O_2 = C_{20}H_{14} + 2HO.$$

Der Camphor wird nur schwierig von den Alkalien angegriffen. Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Glasröhren mit Kalihydrat auf 300 bis 400° C., so verwandelt er sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in campholsaures Kali:

$$C_{20}H_{16}O_2 + KO.HO = KO.C_{20}H_{17}O_3.$$

Die Campholsäure, $HO.C_{20}H_{17}O_3$ oder $C_{20}H_{17}O_2\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O_2$, die man durch Salzsäure aus dem Kalisalz abscheiden kann, ist krystallisirbar, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 80° C. und siedet bei 250° C. Diese Säure, welche ihrer Formel nach der Oelsäure homolog ist, scheint doch eine andere Constitution zu besitzen, als letztere.

Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verliert sie Wasser und Kohlenoxyd und liefert Campholen, $C_{18}H_{16}$, einen bei 135° C. siedenden Kohlenwasserstoff.

Salpetersäure löst den Camphor in der Kälte ohne Veränderung auf; beim Erwärmen findet eine lebhafte Einwirkung statt, die sich später wieder verlangsamt, so dass man zur völligen Oxydation des Camphors viele Tage denselben mit Sal-

petersäure kochen muss. Es entsteht hierbei Camphorsäure, $2\,HO\,.\,C_{20}H_{14}O_6$, oder $C_{20}H_{14}O_4\Big\}_{H_2}\Big\}O_4$, die beim Abdampfen der Lösung in durchsichtigen farblosen Schuppen krystallisirt. Sie ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Beim Erhitzen zerlegt sie sich in Wasser und Camphorsäureanhydrid (wasserfreie Camphorsäure), $C_{20}H_{14}O_6$, das in weissen Nadeln sublimirt, die nicht sauer reagiren. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser geht es sehr langsam in Camphorsäurehydrat über. Die Camphorsäure dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts.

Links drehender Camphor. Das Oel der *Matricaria parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200° und 220° C. Krystalle, die dem Camphor in allen Beziehungen ähnlich sind, ausgenommen, dass sie die Polarisationsebene nach links drehen. Mit Salpetersäure erhält man daraus links drehende Camphorsäure die zu der rechts drehenden Camphorsäure aus Laurineen-Camphor in demselben Verhältniss steht, wie die Antiweinsäure zur Weinsäure (210).

Auch in einigen Labiaten hat man Camphor gefunden, z. B. im Rosmarin und Lavendel; letzterer Camphor ist optisch unwirksam; andere Pflanzenöle liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure Camphor, wie z. B. Salbeiöl, Valerianaöl u. s. w., besonders aber der

Borneocamphor: $C_{20}H_{18}O_2$.

583. Der aus *Dryobalanops Camphora* gewonnene krystallinische Stoff, der sich in den Stamme gleichfalls in Krystallen abgelagert findet, gleicht im Geruch ziemlich dem gemeinen Camphor und bildet wie dieser farblose durchsichtige Krystalle, die aber leicht zerreiblich sind. Er schmilzt bei 198° C. und siedet bei 212° C. Er dreht die Polarisationsebene rechts. Er enthält 2 Aeq. Wasserstoff mehr als der gewöhnliche Camphor, die man ihm durch Behandlung mit Salpetersäure entziehen kann, wodurch er in gemeinen Camphor übergeht.

Das Camphoröl, der flüssige Theil des aus *Dryobalanops* ausfliessenden zähen Saftes, gehört zu den Camphenen, $C_{20}H_{16}$; es siedet bei 160° C., vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure und dreht die Polarisationsebene links, aber stärker als Terpentinöl.

Dasselbe Oel, Bornéen genannt, lässt sich auch durch

Destillation von Borneocamphor mit wasserfreier Phosphorsäure darstellen:

$$C_{20}H_{18}O_2 = C_{20}H_{16} + 2HO.$$

Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl.

584. Das aus den Anissamen durch Destillation mit Wasser erhaltene Oel, sowie die aus Fenchelsamen und den Blättern von Esdragon und aus Sternanis erhaltenen ätherischen Oele, enthalten als wesentlichen Bestandtheil einen gemeinsamen Stoff, welcher in niederer Temperatur krystallinisch sich abscheidet und in reinem Zustande stets dieselben Eigenschaften besitzt, gleichgültig aus welchem Oel er dargestellt wird. Das Anisöl erstarrt bei 0° fast vollständig zu dem sogenannten Anisstearopten, $C_{20}H_{12}O_2$, welches durch Auspressen von einer geringen Menge Flüssigkeit, deren Natur man nicht genauer kennt, befreit wird.

Das Stearopten bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 18° C. schmelzen und bei 220° C. sieden. Sein specif. Gewicht ist 1,014. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es eine Flüssigkeit von der Formel: $C_{20}H_{12}O_2 . HCl$.

Mit Chlor erhält man daraus mehrere Substitutionsproducte, z. B. $C_{20}H_9Cl_3O_2$ und $C_{20}H_8Cl_4O_2$.

Durch Zinnchlorid oder concentrirte Schwefelsäure wird dasselbe in isomere Modificationen verwandelt.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Anisöl zuerst in eine Nitroverbindung, $C_{20}H_{10}X_2O_2$. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure aber tritt eine Oxydation ein, in Folge welcher anisylige Säure, $C_{16}H_8O_4$, und aus dieser durch weitere Oxydation Anisylsäure, $C_{16}H_8O_6$, entsteht.

Hierbei tritt gleichzeitig ein Theil des Kohlenstoffs in der Form von Oxalsäure aus. Folgende Gleichungen stellen diese Zersetzung dar:

$$C_{20}H_{12}O_2 + 12O = C_{16}H_8O_4 + C_4H_2O_8 + 2HO;$$
$$C_{16}H_8O_4 + 2O = C_{16}H_8O_6.$$

Cumarin: $C_{18}H_6O_4$.

585. In den Tonkabohnen, im Waldmeister (*Asperula odorata*), im Ruchgras (*Anthoxanthum odoratum*), sowie in den in Asien beliebten Fahamblättern kommt ein krystallinischer Stoff von starkem Geruch vor, dessen Identität in neuerer Zeit erwiesen wurde und der gewöhnlich zu den Stearoptenen gerechnet

wird. Man erhält ihn aus den Tonkabohnen durch Ausziehen mit Alkohol und Eindampfen der Lösung in farblosen vierseitigen Säulen, die bei 50° C. schmelzen und bei 270° C. sieden.

Das Cumarin besitzt einen stark aromatischen Geruch, der in verdünntem Zustande dem des Waldmeisters gleicht. Eine geringe Menge krystallisirtes Cumarin ist im Stande, einer beträgtlichen Menge Weins den Geruch des Maitranks zu ertheilen.

Es ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol; in Alkalien löst es sich auf und wird durch Säuren wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder concentrirter Kalilauge verwandelt es sich unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Cumarsäure, $HO . C_{18}H_7O_5$, die durch Salzsäure abgeschieden, in farblosen glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 180° C. schmilzt und in höherer Temperatur sich verflüchtigt. Erhitzt man die Cumarsäure stärker mit Kalihydrat, so entweicht Wasserstoff und man erhält Salicylsäure (wahrscheinlich neben Essigsäure) nach der Gleichung):

$$C_{18}H_8O_6 + 4\,HO = C_{14}H_6O_6 + C_4H_4O_4 + 2\,H.$$

Die Säuren:

Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$
Cumarsäure	$C_{18}H_8O_6$
Benzoglycolsäure	$C_{18}H_8O_8$

welche man ihrer Formel zufolge als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals betrachten könnte, haben, wie die verschiedenen Spaltungen derselben zeigen, verschiedene Constitution. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die beiden anderen Säuren:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2\,H,$$

$$\underbrace{2\,(C_{18}H_8O_8)}_{\text{Benzoglycolsäure}} + 4\,HO = \underbrace{2\,C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_8H_8O_{12}}_{\text{Glycolsäure}}.$$

Römisch-Kümmelöl.

586. Der Samen des römischen Kümmels (*Cuminum Cyminum*) giebt bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, welches ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs, Cymol, $C_{20}H_{14}$, und eines sauerstoffhaltigen Oels, Cuminol, $C_{20}H_{12}O_2$, ist. Beide lassen sich durch vorsichtige Destillation von einander getrennt erhalten. So lange die Temperatur hierbei nicht über 200° C. steigt, destillirt hauptsächlich Cymol über, das man von der

geringen Menge von Cuminol, die es enthält, durch Destillation über Kalihydrat befreien kann.

Das Cymol, $C_{20}H_{14}$, ist ein farbloses Oel von angenehmem, an Citronen erinnerndem Geruch; es siedet bei 175° C.; specif. Gewicht 0,85. Dasselbe entsteht auch bei der Destillation von Camphor mit wasserfreier Phosphorsäure oder Chlorzink:

$$C_{20}H_{16}O_2 = C_{20}H_{14} + 2HO.$$

Verdünnte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Toluylsäure (179.) und Oxalsäure. Concentrirte Salpetersäure bildet damit Nitrocymol, $C_{20}H_{13}NO_4$, und eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure Dinitrocymol, $C_{20}H_{12}(NO_4)_2$. Es lässt sich als die Wasserstoffverbindung des Radicals des Cuminalkohols ansehen.

Das Cuminol, $C_{20}H_{12}O_2$, der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls, ist schon früher (180.) beschrieben worden, da er den Aldehyd der Cuminsäure darstellt.

Römisch-Camillenöl.

587. Bei der Destillation der römischen Camillen (*Anthemis nobilis*) mit Wasser geht ein Oel über, welches ein Gemenge zweier verschiedener Körper ist. Es beginnt bei 160° C. zu sieden, doch steigt die Temperatur allmälig bis 210° C. Erhitzt man es mit Kalihydrat, so wird der sauerstoffhaltige Bestandtheil unter Entwickelung von Wasserstoff in Angelikasäure verwandelt:

$$C_{20}H_{16}O_4 + 2(KO.HO) = 2(KO.C_{10}H_7O_3) + 4H,$$

während der Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$ unverändert überdestillirt.

Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Camillenöls wird auch beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung zersetzt, aber ohne Entwickelung von Wasserstoff. Er liefert hierbei Angelikasäure, wahrscheinlich neben Angelica-Alkohol, $C_{10}H_{10}O_2$, nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{16}O_4 + KO.HO = KO.C_{10}H_7O_3 + C_{10}H_{10}O_2.$$

Diesen Verwandlungen zufolge, läst sich der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Camillenöls als eine ätherartige Verbindung von Angelicasäure mit dem Alkohol derselben Säure betrachten.

Der Kohlenwasserstoff, welcher in dem Römisch-Camillenöl enthalten ist, gehört zu den Camphenen. Man giebt ihm die Formel $C_{20}H_{16}$, er siedet bei 175° C. und riecht citronenartig.

Thymian-Oel.

588. Das ätherische Oel des Thymians (*Thymus vulgaris*) scheidet in der Kälte Krystalle von Thymol, $C_{20}H_{14}O_2$, ab, welche den Geruch des Oels besitzen, bei 44° C. schmelzen und bei 230° C. destilliren. Die aus Monordaöl sich abscheidenden Krystalle scheinen mit dem Thymol identisch zu sein. Das Thymol ist der Phenylsäure (175.) homolog, und bildet ähnliche Verbindungen wie diese. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Sulfothymolsäure, $C_{20}H_{14}S_2O_8$, verwandelt, welche krystallisirbare Salze liefert. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es Thymoil, $C_{24}H_{16}O_4$, das dem Chinon (221.) ähnlich sich verhält und ihm homolog ist. Durch schwefelige Säure oder andere Reductionsmittel wird es in Thymoilol, $C_{24}H_{18}O_4$, verwandelt, welches dem Hydrochinon entspricht und mit Thymoil sich zu einer dem grünen Hydrochinon entsprechenden Verbindung vereinigt, die im durchfallenden Licht violet, im reflectirten Licht metallglänzend, broncefarben ist.

Furfurol: $C_{10}H_4O_4$.

589. Das Furfurol, das man auch künstliches Ameisenöl genannt hat, nähert sich in manchen Beziehungen den sauerstoffhaltigen ätherischen Oelen. Man erhält es durch Destillation von Kleie, Mehl, Sägespänen u. s. w. mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzinklösung. Es ist nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen, aus welchem Stoff das Furfurol seine Entstehung nimmt, aber wahrscheinlich aus einer Gummiart.

Destillirt man 1 Thl. Weizenkleie mit ihrem halben Gewicht Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, neutralisirt das Destillat mit Kali und rectificirt nochmals, so gehen mit dem Wasser Oeltropfen über, die man durch Chlorcalcium von Wasser befreit. Das so erhaltene Furfurol ist eine farblose, am Licht bald gelb und zuletzt braun sich färbende Flüssigkeit von 1,165 specif. Gewicht, die bei 163° C. siedet. Es löst sich in 12 Thln. Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether. Mit Ammoniak vereinigt es sich augenblicklich zu Furfuramid, $C_{30}H_{12}N_2O_6$:

$$3\,(C_{10}H_4O_4) + 2\,NH_3 = C_{30}H_{12}N_2O_6 + 6\,HO,$$

welches in farblosen Krystallen sich abscheidet. In Wasser ist dieses unlöslich, leicht in Weingeist und Aether löslich. Durch wässerige Salzsäure wird es leicht wieder in Furfurol und Am-

moniak übergeführt, beim Kochen mit Kalilösung (oder beim Erhitzen) aber in das isomere Furfurin (429.) verwandelt.

Das Furfurol nimmt bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff 2 Aeq. Schwefel unter Austritt von 2 Aeq. Sauerstoff auf und geht in Thiofurfol, $C_{10}H_4O_2S_2$, über, das als krystallinisches weisses Pulver niederfällt.

Aus den Algen erhält man durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein mit dem Furfurol isomeres und auch in dem Verhalten ähnliches Oel, Fucusol genannt. Vielleicht ist es mit dem Furfurol identisch.

590. Einige ätherische Oele, deren Radicale genauer bekannt sind, haben wir früher bei den Verbindungen dieser Radicale beschrieben, nämlich das:

Bittermandelöl, ein Gemenge von Benzoylwasserstoff und Blausäure (166.);

Rautenöl, beinahe reiner Caprin-Aldehyd (142.);

Wintergreen-Oel (Oel der *Gaultheria procumbens*), hauptsächlich Methyl-Salicylsäure (251).

Zimmtöl, dessen Hauptbestandtheil der Zimmtsäure-Aldehyd (Cinnamylwasserstoff) (183) ist;

Spiräaöl, ein Gemenge von salicyliger Säure (186.) mit einem indifferenten Oel.

---

3. Schwefelhaltige ätherische Oele.

591. Diejenigen Oele, welche man genauer kennt, enthalten das Radical Allyl und sind daher früher (318.) beschrieben worden, nämlich das Knoblauchöl und das Senföl.

Aehnliche Oele hat man aus vielen anderen Pflanzen z. B. *Alliaria officinalis*, *Thlaspi arvense*, *Iberis amara*, *Raphanus raphanistrum* u. a. dargestellt. Zum Theil wurde darin die Gegenwart von Schwefelallyl und Schwefelcyanallyl nachgewiesen. Auch das Oel von *Asa foetida* scheint eine Allylverbindung zu sein.

XI. Harze, Balsame.

592. Die ätherischen Oele erleiden an der Luft allmälig Veränderungen; sie färben sich dunkler, nehmen eine dickere Consistenz und eine saure Reaction an. Gewöhnlich entstehen hierbei verwickelte Zersetzungen, die man noch nicht genauer kennt, in einigen Fällen jedoch lässt sich diese Verwandlung näher verfolgen. So sahen wir, dass Bittermandelöl in Benzoësäure, dass Zimmtöl in Zimmtsäure und dass Cuminol in Cuminsäure durch Aufnahme von Sauerstoff übergehen. In anderen Fällen erfolgt eine Aufnahme von Sauerstoff unter Austritt (gewöhnlich einer äquivalenten Menge) von Wasserstoff.

Aehnliche Producte, wie die durch Oxydation der ätherischen Oele entstehenden, finden sich in der Natur fertig gebildet; man nennt sie im Allgemeinen Harze. Die Harze werden meistens zugleich mit ätherischen Oelen durch Drüsen aus den Pflanzen abgeschieden, oder sie quellen aus Einschnitten in diesen hervor. Sie sind dann entweder Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen, die man mit dem Namen Balsame bezeichnet, oder sie sind mit Gummi und Pflanzenschleim gemengt, wie der sogenannte Milchsaft, und man nennt sie dann Gummi- oder Schleimharze.

Bei dem Stehen an der Luft verändern sich die Balsame dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden mehr oder weniger hart; so lange sie knetbar sind, nennt man sie Weichharze, sind sie dagegen spröde, so heissen sie Hartharze.

Man trennt die Harze von anderen beigemengten Körpern auf verschiedene Weise. Die ätherischen Oele werden durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel sich verflüchtigt, entfernt, von Gummi und Schleim befreit man sie durch Auflösen in Alkohol, wovon das Harz aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt wird.

Die Harze sind sämmtlich unlöslich in Wasser, meistens löslich in Alkohol, oft auch in Aether, in ätherischen und fetten Oelen. Bei dem Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sich in höherer Temperatur. Sie sind meist unkrystallisirbar, lassen sich jedoch unter gewissen Umständen zuweilen in Krystallformen darstellen. Sie besitzen grossentheils die Eigenschaften von Säuren und vereinigen sich mit den Basen; viele röthen in alkoholischer Lösung die Lackmustinctur und treiben beim Kochen aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Die Verbindungen derselben mit Alkalien, die sogenannten Harzseifen, sind in Wasser löslich, die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Von den eigentlichen Seifen unterscheiden sie sich aber dadurch, dass sie bei dem Eindampfen ihrer Lösung keine dicke leimartige Beschaffenheit annehmen und durch Zusatz von Kochsalz sich nicht abscheiden lassen.

Die in der Natur vorkommenden Harze sind immer Gemenge verschiedener Stoffe, welche sich häufig nicht trennen liessen, so dass unsere Kenntnisse in dieser Beziehung noch mangelhaft sind. Meistens hat man den einzelnen Bestandtheilen der natürlichen Harze keinen besonderen Namen gegeben, sondern unterscheidet sie nur nach ihrem Ursprung und durch die Buchstaben des griechischen Alphabets. So unterscheidet man ein Alphaharz, Betaharz, Gammaharz des Copal u. s. w.

Die Harze finden eine bedeutende Anwendung theils als Heilmittel, theils zu den Firnissen, indem man die Harze in Weingeist, ätherischen Oelen oder fetten trocknenden Oelen auflöst. Ein dünner Ueberzug dieser Lösung verwandelt sich an der Luft in eine harte, glänzende, unlösliche Haut.

Terpentin.

593. Der Terpentin, ein Gemenge von Terpentinöl mit Harz, welches aus Einschnitten in die Rinde von *Pinus*, *Abies* und anderer Nadelhölzer ausfliesst, ist halbflüssig, gelblichweiss und durchscheinend; je länger er an der Luft steht, um so dicker wird er. Bei der Destillation mit Wasser geht das Terpentinöl über, und das zurückbleibende Harz erhält den Namen gekochter Terpentin. Destillirt man es ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium zurück. Dieses enthält wesentlich zwei (oder drei) verschiedene Säuren von gleicher Zusammensetzung, nämlich: Sylvinsäure und Pininsäure, neben welchen man noch Pimarsäure unterschieden hat, die indessen vielleicht nur mehr oder weniger unreine Sylvinsäure ist.

Behandelt man gekochten Terpentin oder Colophonium mit kaltem Weingeist, so löst sich hauptsächlich die Pininsäure auf; wird der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt, so löst sich auch Sylvinsäure auf, die bei dem Erkalten sich abscheidet.

Die Sylvinsäure, $HO.C_{40}H_{29}O_3$, oder $C_{40}H_{29}O_2\}O_2$, krystallisirt in farblosen Blättchen. Sie ist in Aether und absolutem Weingeist leicht löslich, schmilzt bei 140° C. und erstarrt bei dem Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse, die nun schon bei 100° C. schmilzt. Sie ist in Weingeist nach dem Schmelzen leichter löslich, doch verwandelt sie sich in der Lösung wieder in die krystallinische Modification, welche sich abscheidet. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser lösliche krystallisirbare Salze, die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich. Ihre allgemeine Formel ist: $MO.C_{40}H_{29}O_3$, oder $C_{40}H_{29}O_2\}O_2$.

Die Pininsäure, $HO.C_{40}H_{29}O_3$, oder $C_{40}H_{29}O_2\}O_2$, ist amorph, in Alkohol äusserst leicht löslich. Das Magnesiasalz dieser Säure soll in Weingeist unlöslich sein und sich dadurch von der sylvinsauren Magnesia unterscheiden. Wahrscheinlich ist die Pininsäure nur die amorphe Modification der Sylvinsäure.

Mit dem Namen Pimarsäure hat man eine krystallisirbare Säure bezeichnet, die aus Harz von *Pinus maritima* (Galipot) gewonnen wurde. Sie ist isomer mit Sylvinsäure und unterscheidet sich nicht wesentlich von derselben; destillirt man sie im luftleeren Raume, so erhält man im Destillat eine mit Sylvinsäure in allen Beziehungen übereinstimmende Säure.

Das Fichtenharz, welches aus *Pinus*, *Abies* und anderen Nadelhölzern ausfliesst und an der Luft erhärtet, enthält dieselben Harzsäuren. Da dasselbe im frischen Zustande viel Terpentinöl enthält, so kann der Uebergang desselben in die Harzsäuren in folgender Weise dargestellt werden:

$$2\,C_{20}H_{16} + 6\,O = C_{40}H_{30}O_4 + 2\,HO.$$

Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz, oder wenn es wiederholt mit Wasser geschieht, um beigemengtes Terpentinöl zu entfernen, so erhält man burgundisches Pech (Schusterpech). Der durch Erhitzen harzreicher Holzarten erhaltene Theer giebt bei der trocknen Destillation flüchtiges Kienöl und: im Rückstande weisses oder schwarzes Pech.

Copaivaharz.

594. Der Copaivabalsam, welcher aus verschiedenen Arten von *Copaifera* aus Einschnitten in die Rinde ausfliesst, ist ein Gemenge eines ätherischen Oels (Camphens) mit zwei Harzen, deren eines, Copaivasäure, $C_{40}H_{30}O_4$, saure Eigenschaften besitzt, während ein anderes indifferent oder sehr schwach sauer ist.

Durch Destillation mit Wasser entfernt man das ätherische Oel und zieht aus dem Rückstand die Säure mit Steinöl aus, worin das indifferente Harz unlöslich ist. Die Copaivasäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, weichen Prismen; sie ist in Alkohol, Aether und vielen Oelen löslich. In Ammoniak löst sich die Säure auf, doch entweicht beim Einengen alles Ammoniak, und die Säure scheidet sich krystallisirt ab.

Perubalsam.

595. Der peruvianische Balsam (von *Myroxylon peruiferum*) ist eine dunkelbraune, ölartige Flüssigkeit, welche verschiedene Harze, Zimmtsäure und einen neutralen Körper, Cinnamein, enthält. Löst man den Balsam in Alkohol auf, setzt Kalilauge zu und verdünnt mit Wasser, so bleibt zimmtsaures Kali in Lösung und das Cinnameïn scheidet sich als ölige Schicht ab. In Wasser ist es unlöslich, in jedem Verhältniss mit Aether und Alkohol mischbar. Mit Kalihydrat in der Kälte behandelt, zerfällt es in zimmtsaures Kali und Peruvin (Benzyl-Alkohol), eine ölartige flüchtige Flüssigkeit. Neben Cinnameïn erhält man oft einen krystallisirbaren Stoff, Metacinnameïn genannt. Den neuesten Untersuchungen zufolge scheint das Metacinnameïn mit dem Styracin (325.) identisch zu sein, während das Cinnameïn eine ätherartige Verbindung von Zimmtsäure mit Benzyl-Alkohol oder Zimmtsäure-Benzyläther, $C_{14}H_7O.C_{18}H_7O_3$, oder $\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$, ist (321.).

Die neben Cinnameïn im Perubalsam enthaltenen Harze kennt man wenig.

In einem weissen amerikanischen Balsam, der dem Perubalsam nahe kommt (von *Myrospermum*), ist ein anderer krystallinischer Stoff enthalten, den man durch Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten in farblosen rhombischen Krystallen erhält. Dieser

Myroxylin genannte, indifferente Stoff ($C_{48}H_{36}O_6$?) schmilzt bei 115° C. zu einer glasartig erstarrenden Flüssigkeit.

Storax.

596. Der flüssige Storax enthält neben einem wenig untersuchten Harz, hauptsächlich einen flüchtigen Kohlenwasserstoff, Styrol (Cinnamol), das krystallisirbare, neutrale Styracin (325.) und Zimmtsäure. Kocht man denselben mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so löst sich die Zimmtsäure auf, das Styrol verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und das Styracin schwimmt als ölartige Schicht auf dem Wasser in der Retorte.

Tolubalsam.

597. Der Tolubalsam (von *Myrospermum toluiferum*) ist dünnflüssig, hellgelb, von citronen- und jasminartigem Geruch; mit der Zeit wird er dunkler, dicker und erhärtet zuletzt. Er enthält ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, Tolen, Zimmtsäure und zwei Harze. Destillirt man den Tolubalsam, mit Wasser, so geht das Tolen, $C_{10}H_8$, als ein farbloses Oel von 0,858 specif. Gewicht und 154 bis 160° C. Siedepunkt über. Die Zimmtsäure lässt sich mit kohlensaurem Natron ausziehen und das zurückbleibende Harz mittelst Alkohol trennen. Das in Alkohol (und in Aether) lösliche Harz, $C_{36}H_{19}O_8$, ist braun, durchscheinend, brüchig in der Kälte, schmilzt bei 60° C. Der in Alkohol (und in Aether) unlösliche Theil des Harzes, $C_{36}H_{20}O_{10}$, ist bräunlichgelb, schmilzt erst über 100° C. Letzteres Harz soll durch Oxydation aus ersterem entstehen.

Destillirt man den Tolubalsam für sich, so entsteht Touol, $C_{14}H_8$, (179.).

Benzoëharz.

598. Das aus *Styrax Benzoin* auf Sumatra gewonnene Benzoëharz enthält neben einem flüchtigen Oel, Benzoësäure und drei verschiedene Harze.

Durch Auskochen mit kohlensaurem Natron erhält man Benzoësäure und Gammaharz gelöst, der Rückstand giebt an Aether Alphaharz ab, während Betaharz ungelöst bleibt.

Das Alphaharz ist löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Steinöl; auch Kalilauge nimmt es auf.

Das Betaharz, welches man durch Auflösen in kochendem

Weingeist reinigt, löst sich auch in Kali; überschüssiges Kali fällt es wieder aus.

Das Gammaharz wird durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung mit Benzoësäure gemengt erhalten und durch Auskochen mit Wasser davon befreit. Es ist dunkelbraun; mit essigsaurem Bleioxyd giebt es in alkoholischer Lösung einen Niederschlag.

Guajacharz.

599. Es stammt von dem in Westindien wachsenden Baum *Guajacum officinale* ab. Es kommt in verschieden geformten meist gelblich-braunen Stücken im Handel vor, die hart, spröde und glasglänzend sind.

Man hat darin verschiedene Harze, sowie eine eigenthümliche krystallisirbare Säure, die Guajacsäure, $HO.C_{12}H_7O_5$, nachgewiesen. Diese Säure wird durch Alkohol aus dem Harz aufgelöst, an Baryt gebunden in Wasser gelöst, und zuletzt mit Schwefelsäure abgeschieden. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und sublimirt ohne Zersetzung.

Das Guajacharz besitzt die charakteristische Eigenschaft, durch oxydirende Einflüsse sich blau zu färben. Dies geschieht besonders leicht beim Schütteln der alkoholischen Lösung mit Luft, welche vorher mit einem chemisch erregenden Stoff in Berührung gebracht wurde, z. B. mit Phosphor, oder auch durch den Einfluss des Lichtes, der Elektricität, sowie ohne Luftzutritt durch Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Goldoxyd, Silberoxyd, alle Hyperoxyde, selbst durch organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln. Man kennt den Bestandtheil des Guajacharzes, welcher die Ursache der blauen Färbung ist, noch nicht für sich.

Copal, Elemiharz.

600. Der Copal wird aus verschiedenen Bäumen (besonders *Hymenaea*) in Ostindien und Westindien gewonnen; auch kommt afrikanischer Copal im Handel vor.

Es ist ein gelbliches bis bräunliches, durchscheinendes hartes Harz von muscheligem Bruch und 1,05 bis 1,14 specif. Gewicht, ohne Geruch und Geschmack. Absoluter Alkohol löst es nur schwierig, leichter nachdem es gepulvert längere Zeit der Luft ausgesetzt oder geschmolzen war. In Aether schwillt es erst auf und löst sich dann; die aufgequollene Masse lässt sich mit heissem Alkohol vermischen, wodurch man am leichtesten den Copalfirniss erhält.

Man hat fünf verschiedene Harze aus dem Copal abgeschieden, indem man denselben mit mehr oder weniger starkem Weingeist und mit alkoholischer Kalilösung behandelte. Die Verschiedenheit der so dargestellten Stoffe und ihre Eigenthümlichkeit ist aber nicht nachgewiesen.

Elemiharz (von *Amyris elemifera*) und Animeharz gleichen dem Copal in manchen Stücken.

Das Elemiharz enthält indessen ein zu den Camphenen gehöriges ätherisches Oel (Elemiöl) und ist daher in frischem Zustande weich, wird aber bald härter. Es zeigt einen balsamischen Geschmack und gewürzhaften Geruch. In Alkohol löst es sich leicht, aus der warmen Lösung krystallisirt ein Theil wieder aus. Dieser in kleinen weissen Krystallen sich abscheidende Theil, Amyrin, ist neutral, schmilzt bei 174°C. und hat eine durch die Formel $C_{40}H_{34}O$ darstellbare Zusammensetzung. Das unkrystallinische Harz ist viel leichter in Alkohol löslich und reagirt sauer.

Mastix.

601. Wird auf der Insel Chios aus *Pistacia Lentiscus* gewonnen und bildet gelbliche Körner, die beim Kauen erweichen. Beim Erwärmen schmilzt es leicht, zersetzt sich und verbreitet dabei einen aromatischen Geruch. Durch Weingeist wird ein Harz daraus aufgelöst, während ein anderes zurückbleibt.

Gummilack.

602. Das Weibchen der Lackschildlaus (*Coccus Lacca*), welches in Ostindien auf verschiedene Bäume und Sträucher, z. B. *Ficus religiosa* und *indica*, seine Eier legt, verursacht durch einen Stich in die Rinde der Bäume das Ausfliessen eines Saftes, welcher das Insect und die Eier einschliesst. Der erhärtete Saft wird mit den Zweigen abgebrochen und heisst Stocklack, oder er wird durch Abklopfen für sich gewonnen (Körnerlack). Wird er geschmolzen und ausgegossen, so bildet er den gewöhnlichen Schellack. Beim Erwärmen schmilzt er leicht; er löst sich leicht und vollkommen in Weingeist auf, sowie auch in Salzsäure und Essigsäure, unvollständig in Aether. In Alkalien löst er sich, indem diese ihre Reaction verlieren. Durch Chlorgas wird er in dieser Lösung entfärbt und es schlägt sich gebleichter Schellack nieder.

Der Schellack ist ein Gemenge vieler Stoffe; ausser Farb-

stoff, verschiedenen Harzen und Wachs enthält er auch fette Säuren.

Asa foetida.

603. Dieses in röthlichen, höchst widrig riechenden Massen im Handel vorkommende Gummiharz wird durch Einschnitte in die Wurzel von *Ferula Asa foetida* gewonnen. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, von dem es den Geruch hat, Harz und Gummi. Destillirt man es mit Wasser, so geht ein hellgelbes Oel mit den Wasserdämpfen über, das bei 135° C. unter Zersetzung siedet. Es enthält entweder Schwefelallyl, oder geht wenigstens leicht, z. B. bei Zusatz von Sublimat, in Schwefelallylverbindungen über.

Andere Gummiharze, wie *Gummi ammoniacum*, Gummigutt, Myrrhe, Galbanum enthalten in ähnlicher Weise ätherisches Oel, Harz, Gummi und zuweilen noch Farbstoff. In chemischer Beziehung sind sie noch unbekannt.

Kautschuk, Gutta-Percha.

604. Beide Stoffe stehen den ätherischen Oelen und den Harzen nahe, obgleich sie weder zu der einen noch zu der anderen Abtheilung gerechnet werden können. Sie kommen in den Milchsäften vieler Pflanzen, besonders der Euphorbiaceen, Urticeen, Sapoteen, vor, wahrscheinlich nicht in gelöster Form, sondern nur fein zertheilt. Wird der Saft in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, so erhärtet er und verwandelt sich zuletzt in eine mehr oder weniger zähe oder elastische Masse.

Kautschuk (*Gummi elasticum*) wird aus *Siphonia elastica*, *Ficus elastica* durch Einschneiden und Trocknen des ausfliessenden Milchsaftes entweder über thönernen Formen oder auf Brettern gewonnen.

Der frische Saft reagirt sauer; vermischt man ihn mit Wasser und lässt ihn in einem hohen Gefäss ruhig stehen, so scheidet sich das Kautschuk auf der Oberfläche ab und kann durch Waschen mit Wasser rein erhalten werden. Auch aus käuflichem Kautschuk lässt sich ein reiner Stoff darstellen, wenn man denselben in Chloroform löst und durch Zusatz von Alkohol fällt. Das Kautschuk gleicht alsdann im Aussehen dem arabischen Gummi, und hat ein specif. Gewicht von 0,96; in der Kälte ist es hart, doch nicht spröde, in der Wärme aber weich und höchst elastisch; bei 200° C. schmilzt es unter Veränderung seiner Eigenschaften

und zersetzt sich in höherer Temperatur vollständig unter Verflüchtigung. Es klebt leicht aneinander, besonders zwei frische Schnitte. In Wasser und Weingeist ist es ganz unlöslich, in Aether und Steinöl quillt es auf und löst sich zum Theil; in Terpentinöl und anderen Oelen, am besten aber in Steinkohlentheeröl, Kautschuköl, sowie in Chloroform löst es sich auf und hinterbleibt beim Verdunsten der letzteren unverändert in seinen Eigenschaften. Das bis zum Schmelzen erhitzte Kautschuk bleibt weich und klebrig, auch in niederer Temperatur. Die Zusammensetzung des Kautschuks entspricht der Formel C_8H_7. Sein Aequivalent ist unbekannt.

Bei dem Erhitzen des Kautschuks zum Kochen destillirt ein Oel über (Kautschuköl), das nach Reinigung mit Kalkmilch und Kohle, farblos, unangenehm riechend, von 0,680 specif. Gewicht ist. Es ist ein Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe und beginnt bei 34° C. zu sieden; doch steigt die Temperatur allmälig bis über 315° C.

Eine merkwürdige Veränderung erleidet das Kautschuk, wenn es mit Schwefel behandelt wird, indem es dadurch die Fähigkeit erhält, auch bei sehr niedriger Temperatur weit elastischer zu sein, als das Kautschuk bei gewöhnlichen Umständen. Man hat dasselbe vulkanisirtes Kautschuk genannt. Es enthält etwa 10 Proc. Schwefel und ist in Chloroform, Terpentinöl u. s. w. unlöslich. Man gewinnt dasselbe in verschiedener Weise, durch Eintauchen von Kautschuk in geschmolzenen Schwefel, oder besser in eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel.

Gutta-Percha. Dieser dem Kautschuk ähnliche Stoff wird in Ostindien (Malacca, Borneo) von einem der Familie der Sapoteen angehörigen Baum in ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, fest, wenig elastisch, in der Wärme des kochenden Wassers weich, biegsam und leicht zu formen. Er löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und anderen Oelen auf und wird daraus durch Zusatz von Alkohol oder Aether gefällt. Seine Zusammensetzung kommt der des Kautschuks nahe.

Fossile Harze.

605. In den Braunkohlen, dem Torf oder überhaupt in fossilen Pflanzen findet man stets Stoffe, welche mit den Harzen grosse Aehnlichkeit haben, sowie aber auch andere flüchtige und

sauerstofffreie Stoffe, welche man gleichwohl als fossile Harze gewöhnlich bezeichnet. Wir wollen einige davon kurz beschreiben.

Bernstein. Der Bernstein ist ein fossiles Harz, welches besonders an der Ostseeküste gefunden wird, theils in dem angeschwemmten Sande, theils im Meer; er kommt aber auch in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes vor.

Er ist hart, spröde, glänzend, von muscheligem Bruch, farblos bis gelbbraun gefärbt, von 1,07 specif. Gewicht. Er ist geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen (bei 280° C.), indem er sich zersetzt, einen aromatischen Geruch.

In Wasser ist er unlöslich; Alkohol, Aether, Terpentinöl lösen wenig davon; nach dem Schmelzen ist er dagegen leicht in Alkohol und Terpentinöl löslich und kann zu Firnissen verwendet werden.

Der Bernstein ist ein Gemenge von Bernsteinsäure, einem flüchtigen Oel und in Alkohol löslichem Harz, mit einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Bernsteinbitumen. Bei der trocknen Destillation geht die Bernsteinsäure nebst einem Oel über, während das veränderte Bernsteinbitumen zurückbleibt.

Ozokerit hat man einen in der Moldau und auch in den Steinkohlen von Newcastle vorkommenden Stoff genannt, der braun gefärbt ist, blättrige Structur und muscheligen Bruch besitzt. In Alkohol und Aether löst er sich wenig, leicht in Terpentinöl und fetten Oelen. Er schmilzt bei 60° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Seine Zusammensetzung entspricht dem Verhältniss CH.

Idrialin, $C_{42}H_{14}O$. Es kommt gemengt mit Zinnober in den Schiefern zu Idria vor, welche man zur Quecksilbergewinnung anwendet. Man behandelt dieselben mit Terpentinöl in der Wärme, worauf bei dem Erkalten Idrialin in farblosen Krystallen anschiesst, die beim Erhitzen schmelzen und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sieden. In kochendem Weingeist und Aether löst es sich wenig, nicht in Wasser.

Xyloretin, $C_{40}H_{34}O_4$. Fossiles Fichtenholz in den Mooren von Holtegaard in Dänemark enthält einige krystallisirte Kohlenwasserstoffe und ist von einem harzartigen Stoff durchdrungen, den man mit Alkohol ausziehen kann. Letzterer lässt sich beim Verdunsten gleichfalls in Krystallen erhalten; er ist farblos und vereinigt sich mit Basen. Er schmilzt bei 165° C. Man hat ihn Xyloretin genannt. Auch in anderem fossilen Fichtenholz hat man ähnliche Stoffe gefunden.

Zu den fossilen Harzen kann man auch das Bitumen und den Asphalt rechnen, kohlenstoffreiche, schwarze oder braune Stoffe, welche auf der Erde sehr verbreitet vorkommen, namentlich in der Nähe von Steinkohlenlagern. Allgemein bekannt ist der Asphalt des todten Meeres. Sie sind theils fest, theils mehr flüssig oder weich; sie geben bei der Destillation flüchtige Oele (Petrolen) und hinterlassen viel Kohle im Rückstand. In Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen sie sich zum Theil auf.

XII. Thierstoffe.

606. Wir haben schon eine Anzahl der dem Thierorganismus eigenthümlich angehörigen Stoffe kennen gelernt; so wurden unter den Bestandtheilen des Harns der Harnstoff, die Hippursäure und das Kreatinin schon beschrieben; von den Bestandtheilen der Fleischflüssigkeit haben wir schon das Kreatin, die Milchsäure, den Inosit angeführt. Es bleibt aber noch eine Anzahl von Stoffen übrig, welche sich den früheren Abtheilungen nicht unterordnen lassen und zum Theil eigene, wohl charakterisirte Gruppen bilden. Wir haben sie hier unter der Bezeichnung Thierstoffe zusammengefasst, obwohl ein Theil derselben (die eiweissartigen Stoffe) ausser in Thieren auch in den Pflanzen vorkommt, weil sie in den Thieren besonders charakterisirt sind.

Harnsäure und Zersetzungsproducte derselben.

607. Die Harnsäure zeigt durch die aus ihr darzustellenden Zersetzungsproducte, dass sie eine gepaarte Harnstoffverbindung ist, deren genauere Constitution, trotz vielfacher Untersuchungen, welche eine grosse Anzahl wichtiger Verbindungen kennen lehrten, doch noch wenig aufgeklärt ist.

Harnsäure: $2HO . C_{10} H_2 N_4 O_4$.

608. Die Harnsäure ist ein allgemeiner Bestandtheil des Harns der meisten Thiere, namentlich aller höher organisirten, doch tritt sie vorzugsweise bei den Fleisch- und Körnerfressern auf, während sie in dem Harn der Grasfresser zum Theil durch Hippursäure ersetzt ist. Die Harnsäure scheidet sich aus dem Harn oft schon beim Erkalten ab, oder erst nach Zusatz einer Mineralsäure; in der Harnblase selbst setzt sich öfters ein Theil der

Harnsäure ab und giebt so zur Entstehung von Blasensteinen Veranlassung. Sie findet sich auch im Guano, in der Lunge und in krankhaften Zuständen in den Gelenken, sowie im Fleisch abgelagert.

Man stellt die Harnsäure am besten aus den Schlangenexcrementen dar (die vorzugsweise aus harnsaurem Ammoniak bestehen), indem man diese mit verdünnter Kalilauge zum Sieden erhitzt und in die Lösung Kohlensäure einleitet. Es schlägt sich hierbei saures harnsaures Kali (ein sehr schwer lösliches Salz) als ein körniges weisses Pulver nieder, welches man abfiltrirt und durch Eintragen in verdünnte kochende Salzsäure zerlegt.

Die Harnsäure wird hierbei als ein weisses, lockeres, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver erhalten. Sie ist geruch- und geschmacklos, reagirt aber sauer; löst sich in etwa 1800 Thln. siedendem und in 14000 Thln. kaltem Wasser. In Alkohol und in Aether ist sie ganz unlöslich. Aus dem Harn durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden, krystallisirt sie gewöhnlich in grösseren Prismen.

Die Harnsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze, wovon nur die Alkali- und Erdalkalisalze bekannt sind, enthalten 2 Aeq. Basis, die sauren 1 Aeq. Basis. Erstere sind im Allgemeinen leichter löslich als letztere, werden aber schon durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Das neutrale harnsaure Kali, $2\,KO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4$, wird durch Sättigen von Kalilauge mit Harnsäure, und Abdampfen bei abgehaltener Luft in feinen Krystallnadeln erhalten, die in 44 Thln. kalten Wassers löslich sind und alkalisch reagiren. Durch Einleiten von Kohlensäure fällt aus der Lösung dieses Salzes zweifach-harnsaures Kali, $KO\,.\,HO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4$, welches in 800 Thln. kalten Wassers sich löst und neutral reagirt. Aehnlich verhält sich das Natronsalz.

Das zweifach-harnsaure Ammoniumoxyd, $NH_4O\,.\,HO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4$, erhält man durch Uebergiessen von Harnsäure mit wässerigem Ammoniak in feinen nadelförmigen Krystallen, die erst in 1600 Thln. kalten Wassers löslich sind. Dieses Salz bildet den Hauptbestandtheil der Schlangenexcremente und scheidet sich oft als Harnsediment ab. Von den Erdalkalisalzen ist das saure Kalksalz am leichtesten löslich, nämlich in 600 Thln. kaltem Wasser.

Verwandlungen der Harnsäure.

609. Erhitzt man Harnsäure, so entweicht viel kohlensaures Ammoniak, Blausäure, Cyansäure u. s. w., und es bleibt eine stickstoffhaltige Kohle. Mit Kalihydrat geschmolzen, wird sie unter Entwickelung von Ammoniak in Oxalsäure verwandelt, mit verdünnter Kalilauge dagegen nimmt sie bei längerem Kochen 6 Aeq. Wasser auf und geht in Uroxansäure, $2\,HO\,.\,C_{10}H_8N_4O_{10}$, über, die, durch Salzsäure abgeschieden, in farblosen Prismen niederfällt.

Durch Salpetersäure entsteht aus der Harnsäure eine Reihe merkwürdiger Producte. Unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff spaltet sie sich in Alloxan und Harnstoff, welch' letzterer doch zum Theil mit der freiwerdenden salpeterigen Säure in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zerfällt. Man hat nämlich:

$$C_{10}H_4N_4O_6 + O_2 + 2\,HO = C_8H_2N_2O_8 + C_2H_4N_2O_2,$$
$$C_2H_4N_2O_2 + 2\,NO_3 = 2\,CO_2 + 4\,HO + 4\,N.$$

Das Alloxan selbst giebt wieder durch Verwandlung vielen neuen Körpern Entstehung.

Alloxan: $C_8H_2N_2O_8$.

610. Man erhält das Alloxan, indem man in Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht nach und nach Harnsäure einträgt, welche sich anfangs unter Wärmeentwickelung und Aufbrausen auflöst, bis die Lösung gesättigt ist, worauf sich bald Krystalle von Alloxan abscheiden, die man durch einen mit Asbest verstopften Trichter abfiltrirt. Man versetzt die Salpetersäure von Neuem mit Harnsäure und erhält dadurch eine neue Menge von Alloxan. Auch durch Behandlung von Harnsäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhält man Alloxan. Löst man die Krystalle von Alloxan in warmem Wasser auf, so krystallisirt bei dem Erkalten wasserhaltiges Alloxan mit 8 Aeq. Krystallwasser in grossen wasserhellen Rhombenoctaëdern. Das Alloxan ist löslich in Wasser, von ekelhaftem Geruch und saurer Reaction; es färbt die Haut roth. Das bei 100° C. getrocknete Alloxan verliert in einem Strom von Wasserstoffgas bei 150° C. 2 Aeq. Krystallwasser, färbt sich aber dabei braun.

Mit Barytwasser oder verdünnten Alkalien in Berührung geht das Alloxan in Alloxansäure über, welche 2 Aeq. Wasser mehr enthält. Zur Darstellung dieser Säure versetzt man Alloxan mit Chlorbariumlösung und fügt bei gelinder Wärme

Kalilauge zu, bis der Niederschlag bleibend zu werden anfängt, worauf sehr rasch alloxansaurer Baryt, $2\,BaO\,.\,C_8H_2N_2O_8$, in weissen perlglänzenden Schuppen niederfällt. Durch Zersetzen dieses Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die Alloxansäure frei, die beim Verdunsten in weissen Nadeln krystallisirt. Die Alloxansäure bildet mit 2 Aeq. Basis neutrale, mit 1 Aeq. Basis saure, krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze.

Parabansäure, $C_6H_2N_2O_6$. Bei dem Erhitzen mit Salpetersäure wird das Alloxan unter Entwickelung von Kohlensäure in Parabansäure verwandelt:

$$C_8H_2N_2O_8 + 2\,O = C_6H_2N_2O_6 + 2\,CO_2.$$

Die Parabansäure scheidet sich aus der eingedampften Flüssigkeit in farblosen dünnen sechsseitigen Säulen aus, welche beim Erhitzen schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und schmeckt stark sauer.

Oxalursäure, $C_6H_4N_2O_8$. Kocht man Parabansäure mit Ammoniak, oder übersättigt man eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak und dampft die Lösung ein, so krystallisirt oxalursaures Ammoniak aus, welches, in concentrirter Lösung mit Salzsäure versetzt, die Oxalursäure als ein weisses lockeres Krystallpulver fallen lässt. Die Oxalursäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, reagirt sauer und bildet mit 1 Aeq. Basis neutrale Salze. Kocht man die Säure längere Zeit mit Wasser, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff:

$$C_6H_4N_2O_8 + 2\,HO = 2\,(HO\,.\,C_2O_3) + C_2H_4N_2O_2.$$

Die Oxalursäure lässt sich daher als eine der Oxaminsäure (469.) entsprechende gepaarte Harnstoffverbindung betrachten, etwa als $NH\,.\,NH_2C_2O_2\,.\,\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, und die Parabansäure wäre hiernach eine den Imiden entsprechende Harnstoffverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\NH_2C_2O_2\end{matrix}\right\}N$.

Thionursäure. Setzt man zu einer Alloxanlösung zuerst wässerige schwefelige Säure und dann kohlensaures Ammoniak, und lässt nach längerem Kochen erkalten, so scheiden sich perlmutterglänzende vierseitige Krystallschuppen von thionursaurem Ammoniak, $2\,NH_3\,.\,C_8H_5N_3O_8\,.\,2\,SO_2$, aus. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Bleizucker versetzt einen weissen Niederschlag von thionursaurem Bleioxyd, welches, durch Schwe-

felwasserstoff zerlegt, freie Thionursäure, $2\,HO.C_8N_3H_3O_6.2\,SO_2$, liefert, die beim Eindampfen in weissen, sehr sauren Nadeln krystallisirt. Mit 2 Aeq. Basis bildet diese Säure neutrale krystallisirbare Salze, die mit Schwefelsäure übergossen, schwefelige Säure entwickeln, und mit Kali schwefeligsaures Kali liefern.

Uramil, $C_8H_5N_3O_6$. Erhitzt man eine Lösung von Thionsäure zum Kochen, so verwandelt sich diese Säure in Uramil und Schwefelsäure:

$$C_8H_5N_3O_8.2\,SO_2 = C_8H_5N_3O_6 + 2\,SO_3.$$

Das Uramil scheidet sich bei dem Erkalten als ein aus kleinen, seideglänzenden Nadeln bestehendes lockeres Pulver ab. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem. In Ammoniak löst es sich leicht und wird dann an der Luft roth. Durch Salpetersäure wird es in Alloxan und Ammoniak verwandelt:

$$C_8H_5N_3O_6 + 2\,O = C_8H_2N_2O_8 + NH_3.$$

Es kann als eine Amidverbindung der Dialursäure angesehen werden.

Alloxantin, $C_8H_2N_2O_7 + 3\,HO$, oder $C_{16}H_4N_4O_{14} + 6\,HO$. Das Alloxan wird durch Reductionsmittel, wie Einfach-Chlorzinn, Zink und Salzsäure, am besten aber durch Schwefelwasserstoff (wobei sich Schwefel abscheidet) in Alloxantin verwandelt. Letzteres enthält weniger Sauerstoff als das Alloxan, in welches es wieder durch Oxydationsmittel verwandelt wird. Es entsteht auch unmittelbar aus der Harnsäure, wenn man diese mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Das Alloxantin krystallisirt in farblosen, schiefen vierseitigen Säulen, die in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in kochendem löslich sind. Die Lösung reagirt sauer. Mit Barytwasser giebt sie einen tief violettblauen Niederschlag. Auf Zusatz von Salmiaklösung färbt sich Alloxantinlösung anfangs roth, und scheidet dann Uramil ab, während Alloxan in Lösung bleibt:

$$C_{16}H_4N_4O_{14} + NH_4Cl = C_8H_5N_3O_6 + C_8H_2N_2O_8 + HCl.$$

Dialursäure, $C_8H_4N_2O_8$. Behandelt man die kochende Alloxantinlösung mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefel ab, und die filtrirte Flüssigkeit enthält Dialursäure gelöst; sie giebt auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak Krystalle von dialursaurem Ammoniak, das, mit Salzsäure zerlegt, freie Dialursäure in farblosen Krystallen abscheidet. Diese Säure reagirt stark sauer und giebt mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze.

Mesoxalsäure, $C_6H_2O_{10}$, oder $\left.\begin{matrix}C_6O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Kocht man alloxansaure Salze in concentrirter Lösung, so erhält man mesoxalsaure Salze und gleichzeitig Harnstoff:

$$C_8H_4N_2O_{10} + 2HO = C_6H_2O_{10} + C_2H_4N_2O_2.$$

So scheidet sich aus der Lösung von alloxansaurem Baryt beim Kochen und Eindampfen mesoxalsaurer Baryt, $2BaO.C_6O_8$, in Krystallblättern ab, während die Mutterlauge Harnstoff gelöst behält. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Mesoxalsäure, $2HO.C_6O_8$, welche krystallisirbar und sehr sauer ist.

Murexid, $C_{24}H_{12}N_{10}O_{16}$ (?). Löst man Harnsäure in Salpetersäure auf und verdampft die Lösung zur Trockne, so erhält man einen zwiebelrothen Rückstand, welcher mit Ammoniak eine purpurrothe Flüssigkeit liefert (Reaction auf Harnsäure). Beim Erkalten scheiden sich hierbei (wenn grössere Mengen angewendet werden) metallisch grünglänzende Krystalle von Murexid ab. Das Murexid entsteht auf sehr verschiedene Weise: so beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd, oder aus einer Mischung von Alloxantin und Alloxanlösung auf Zusatz von Ammoniak.

4 Aeq. Uramil	$C_{32}H_{20}N_{12}O_{24}$	$C_{24}H_{12}N_{10}O_{16}$	Murexid,
6 Aeq. Sauerstoff (von HgO)	O_6	$C_8H_4N_2O_{10}$	Alloxansäure,
		H_4O_4	Wasser.
	$C_{32}H_{20}N_{12}O_{30}$	$C_{32}H_{20}N_{12}O_{30}$.	

1 Aeq. Alloxan	$C_8H_2N_2O_8$	$C_{24}H_{12}N_{10}O_{16}$	Murexid,
2 Aeq. Alloxantin	$C_{16}H_4N_4O_{14}$	H_6O_6	Wasser.
4 Aeq. Ammoniak	$H_{12}N_4$		
	$C_{24}H_{18}N_{10}O_{22}$	$C_{24}H_{18}N_{10}O_{22}$.	

Es krystallisirt in feinen vierseitigen Prismen, die wie Cantharidenflügel glänzen, aber ein braunrothes Pulver geben. In Wasser sind sie schwer löslich, unlöslich in Aether und Alkohol. Kali löst sie unter tief indigblauer Färbung, die beim Kochen unter Entwickelung von Ammoniak verschwindet. Das Murexid ist eine Amidverbindung, welche bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien wieder neue Producte liefert.

Allantoïn: $C_8H_6N_4O_6$.

611. Dieser in dem Harn der Kälber und des Kuhfötus vorkommende krystallinische Stoff entsteht künstlich aus der Harn-

säure durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, z. B. Bleihyperoxyd oder Ferridcyankalium in alkalischer Lösung:

$$C_{10}H_4N_4O_6 + 2O + 2HO = C_8H_6N_4O_6 + 2CO_2.$$

Man stellt es am leichtesten durch Verdunsten des Kälberharns dar. Es krystallisirt in wasserhellen, glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind. Durch Alkalien wird es beim Kochen leicht, unter Entwickelung von Ammoniak, in Oxalsäure verwandelt:

$$C_8H_6N_4O_6 + 10HO = 2C_4H_2O_8 + 4NH_3.$$

Es löst sich in kohlensauren Alkalien auf, ohne sich damit zu verbinden, vereinigt sich aber mit Silberoxyd zu einer krystallisirbaren Verbindung: $C_8H_5\dot{A}gN_4O_5 + AgO$. Es löst Quecksilberoxyd und viele andere Metalloxyde auf, mit denen es zum Theil krystallinische Verbindungen liefert.

Als Endproducte der Oxydation der Harnsäure treten mithin Ammoniak (oder Harnstoff) und Oxalsäure, nebst Kohlensäure auf. Lässt man daher die Zwischenproducte unberücksichtigt, so lässt sich die Zersetzung der Harnsäure durch folgende Gleichungen darstellen:

$$C_{10}H_4N_4O_6 + 2O + 12HO = 2C_4H_2O_8 + 2CO_2 + 4NH_3$$
$$C_{10}H_4N_4O_6 + 4O + 6HO = C_4H_2O_8 + 2CO_2 + 2(C_2H_4N_2O_2)$$
$$C_{10}H_4N_4O_6 + 6O + 8HO = 10CO_2 + 4NH_3.$$

Gallenstoffe.

612. Die in der Gallenblase der Thiere (oder den Gallengängen) sich sammelnde Flüssigkeit, welche in dem obersten Theil des Darmes sich mit dem Speisebrei vermischt, ist gelblich oder grün gefärbt, durch einen schleimigen Stoff dick und fadenziehend, von schwach alkalischer Reaction und bitterem Geschmack. Sie enthält etwa $^9/_{10}$ Wasser und $^1/_{10}$ feste Bestandtheile. Letztere sind bei den meisten Thierarten wohl übereinstimmend, doch in verschiedenen Verhältnissen vermengt. Ausser Schleim, den wir später näher beschreiben werden, sind Fette (Glyceride), die Alkalisalze zweier stickstoffhaltigen organischen Säuren, ein indifferenter krystallisirbarer Stoff (Cholesterin) und ein oder mehrere Farbstoffe zu erwähnen. Die Fette enthalten sowohl Oelsäure als Margarinsäure, vielleicht auch Stearinsäure.

Die stickstoffhaltigen Säuren, welche den Hauptbestandtheil der Galle ausmachen, weil sie derselben ihre charakte-

ristischen Eigenschaften mittheilen und die Hauptmasse des trocknen Rückstandes bilden, sind:

Cholsäure und Choleïnsäure.

Behandelt man eingedampfte Ochsengalle mit absolutem Alkohol, so bleibt der Schleim, ein Farbstoff und ein Theil der unorganischen Salze ungelöst zurück, während die übrigen Gallenstoffe sich lösen. Durch Digeriren mit Thierkohle entfernt man den gelösten Farbstoff und fällt auf Zusatz von Aether eine anfangs zähe, amorphe Masse aus, welche sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt. Die Krystalle sind ein Gemenge der Alkalisalze (hauptsächlich Natronsalze) von Cholsäure und Choleïnsäure. Löst man sie in Wasser auf und setzt verdünnte Schwefelsäure zu, so fällt die Cholsäure krystallinisch nieder, während die Choleïnsäure gelöst bleibt.

613. Cholsäure (Glycocholsäure): $HO \cdot C_{52} H_{42} NO_{11}$. Die Cholsäure bildet farblose, haarfeine Nadeln, die, anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden, so dass sie eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in kochendem, besonders aber in Alkohol, wenig in Aether. Sie reagirt schwach sauer und schmeckt süss. Beim Erwärmen schmilzt sie und zersetzt sich unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt, giebt sie eine intensiv violettroth gefärbte Flüssigkeit.

Die Cholsäure bildet mit den Basen neutral reagirende Salze; die mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber nicht in concentrirten Lösungen von Alkalihydraten oder Salzen; die mit den schweren Metalloxyden sind meist unlöslich in Wasser. Sie krystallisiren nicht, wenn man die Lösungen eindampft, aber durch Zusatz von Aether verwandeln sie sich gewöhnlich in Krystalle.

Man kann das cholsaure Bleioxyd, $PbO \cdot C_{52} H_{42} NO_{11}$, leicht durch Fällen der entfärbten Galle mit einfach-essigsaurem Bleioxyd in farblosen Flocken gewinnen und daraus durch Schwefelwasserstoff die Cholsäure in freiem Zustande darstellen.

Die Cholsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf, und beim Erwärmen scheidet sich ein amorpher Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Dieses Zersetzungsproduct der Cholsäure ist eine schwache Säure, Cholonsäure genannt, die mit Baryt ein in Wasser un-

lösliches Salz bildet. In ihrer Zusammensetzung ist sie durch 2 Aeq. Wasser von der Cholsäure verschieden; ihre Formel ist nämlich $C_{52}H_{41}NO_{10}$.

Kocht man dagegen die Cholsäure längere Zeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so spaltet sie sich in Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, und eine stickstofffreie Säure, Choloïdinsäure: $C_{48}H_{39}O_9$ nach der Gleichung:

$$C_{52}H_{43}NO_{12} + HO = C_{48}H_{39}O_9 + C_4H_5NO_4.$$

Die Choloïdinsäure ist eine amorphe, harzartige, leicht schmelzbare, farblose Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich ist, weniger in Aether. Sie reagirt sauer und bildet mit allen Basen, ausgenommen den Alkalien, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Erhitzt man die Choloïdinsäure längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure, so verändert sie ihre Eigenschaften. Sie schmilzt weniger leicht, wird unlöslich in Alkohol und Alkalien, aber leichter löslich in Aether. Man nennt den hierdurch erhaltenen Körper Dyslysin, $C_{48}H_{36}O_6$. Er unterscheidet sich durch 3 Aeq. Wasser, die er weniger enthält, von der Choloïdinsäure. Man kann denselben Stoff durch Erhitzen der Choloïdinsäure auf 200° C. darstellen.

Auch durch Alkalien und alkalische Erdarten wird die Cholsäure zersetzt. Kocht man eine Lösung von Barythydrat mit Cholsäure, so zerfällt dieselbe gleichfalls in Glycocoll und eine stickstofffreie Säure, welche Cholalsäure genannt wurde. Ihre Formel ist $C_{48}H_{40}O_{10}$. Man hat daher die Gleichung:

$$C_{52}H_{43}NO_{12} + 2HO = C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_5NO_4.$$

Die Cholalsäure, $HO.C_{48}H_{39}O_9$, welche sich durch die Elemente von 1 Aeq. Wasser von der Choloïdinsäure unterscheidet, krystallisirt aus Alkohol mit 5 Aeq. Krystallwasser in Octaëdern und Tetraëdern des quadratischen Systems. Sie sind farblos, glasglänzend, zerbrechlich; an trockner Luft verlieren sie Wasser und werden undurchsichtig. Sie schmecken bitter und etwas süss. In kochendem Alkohol sind sie leicht löslich, schwieriger in kaltem; sie lösen sich in 27 Thln. Aether, nicht in Wasser.

Die Cholalsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Salze, mit den Erdalkalien schwerlösliche, mit den übrigen Oxyden meist unlösliche Salze.

Die Cholsäure entspricht hiernach in ihrer Zusammensetzung der Hippursäure (476.) und lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Cholalsäure und Glycocoll ansehen.

614. Choleïnsäure (Taurocholsäure), $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$. Nachdem man die Cholsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus der Lösung der Galle gefällt hat, bleibt die Choleïnsäure zurück, die sich am besten auf folgende Weise isoliren lässt. Man versetzt die frische Galle mit einfach-essigsaurem Bleioxyd, wodurch neben Farbstoff und Schleim cholsaures Bleioxyd niederfällt, setzt hierauf etwas basisch-essigsaures Bleioxyd zu, um die Cholsäure noch vollständiger zu fällen, und schlägt endlich die Choleïnsäure durch basisch-essigsaures Bleioxyd und Ammoniak nieder. Der Niederschlag liefert bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Choleïnsäure in freiem Zustande. Sie reagirt sauer, schmeckt bittersüss, zersetzt sich aber beim Eindampfen der Lösung, so dass der Rückstand in Wasser nicht mehr vollständig löslich ist. In Verbindung mit Alkalien ist die Choleïnsäure beständiger; sie lässt sich alsdann ohne Zersetzung kochend eindampfen. Die Alkalisalze derselben schäumen in wässeriger Lösung wie Seifenwasser; sie werden durch kein Metallsalz gefällt, ausser durch basisch-essigsaures Bleioxyd, obwohl auch dadurch unvollständig. Die Choleïnsäure zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien in Cholalsäure und Taurin, $C_4H_7NO_6S_2$:

$$C_{52}H_{45}NO_{14}S_2 + 2\,HO = C_{18}H_{40}O_{10} + C_4H_7NO_6S_2.$$

Sie besitzt daher eine ähnliche Constitution wie die Cholsäure; nur enthält sie an der Stelle des Glycocolls Taurin. Man hat daher die Cholsäure auch Glycocholsäure, die Choleïnsäure dagegen Taurocholsäure genannt.

Das Taurin, $C_4H_7NO_6S_2$, wird am leichtesten aus roher Galle (z. B. Ochsengalle) erhalten, wenn diese mit Salzsäure längere Zeit gekocht wird, worauf man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Dyslysin abfiltrirt, eindampft und mit Weingeist versetzt, welcher das Taurin ausfällt, während das Chlornatrium und das gleichzeitig entstandene salzsaure Glycocoll gelöst bleiben. Das Taurin wurde auch in dem Lungengewebe, sowie in den Muskeln der Mollusken gefunden, und lässt sich durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 200° C. künstlich darstellen (287.):

$$NH_3 \cdot C_4H_6O_8S_2 = C_4H_7NO_6S_2 + 2\,HO.$$

Das Taurin bildet grosse, säulenförmige Krystalle des monoklinometrischen Systems; sie sind farblos, durchsichtig, ohne Reaction und Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem; in Alkohol und Aether unlöslich. Man kennt keine Verbindungen dieses Körpers, der sich überhaupt sehr

indifferent verhält; er kann mit concentrirter Salpetersäure gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden und ohne mit Baryt einen Niederschlag zu geben. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt er Ammoniak und Wasserstoff, während das Kali mit schwefeliger Säure und Essigsäure sich verbindet:

$$C_4H_7NO_6S_2 + 3KO + HO = KO \cdot C_4H_3O_3 + 2(KO \cdot SO_2) + NH_3 + 2H.$$

Eine mit Taurin isomere Verbindung erhält man aus Aldehyd und zweifach-schwefeligsaurem Ammoniak in Krystallen: $C_4H_4O_2 + 2SO_2 \cdot NH_3 = C_4H_7NO_6S_2$. Sie zerfällt aber leicht wieder in Aldehyd und schwefelige Säure.

Die Galle der meisten Wirbelthiere, soweit sie untersucht ist, enthält dieselben Säuren, aber in verschiedenem Verhältniss gemengt. Da nur die Choleïnsäure Schwefel enthält, so giebt der Schwefelgehalt der durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigten Galle ein gutes Mittel zur Bestimmung des Verhältnisses von Choleïnsäure und Cholsäure ab. Das reine choleïnsaure Natron enthält etwa 6 Proc. Schwefel; dieselbe Menge findet sich in der Galle der Schlangen und Hunde, welche hiernach nur Choleïnsäure enthält. Der Schwefelgehalt der anderen Gallen ist im Durchschnitt: Ochs 3, Kalb 4,9, Wolf 5,0, Huhn 5,0, Fuchs 5,2, Schaf 5,5, Fisch (verschiedene Arten) 5,5 bis 5,6, Proc.

Verschieden von allen anderen bekannten Gallen ist die Schweinegalle, sie enthält nur 0,3 bis 0,4 Proc. Schwefel und giebt mit verdünnten Säuren einen starken Niederschlag. Sie enthält zwei Säuren:

Hyocholsäure und Hyocholeïnsäure.

615. Die Hyocholsäure, $C_{54}H_{43}NO_{10}$, lässt sich durch Zusatz von Glaubersalz zur wässerigen Lösung der eingedampften und entfärbten Schweinegalle in Verbindung mit Natron fällen, da das hyocholsaure Natron in concentrirten Salzlösungen unlöslich ist. Der mit Glaubersalzlösung ausgewaschene Niederschlag giebt, mit Salzsäure zersetzt, die Hyocholsäure in Gestalt einer farblosen harzartigen Masse. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Sie reagirt sauer, giebt aber nur mit den Alkalien in Wasser (nicht in Salzlösungen) lösliche Salze, mit den Erdalkalien und schweren Metalloxyden in Wasser unlösliche Salze. In Weingeist sind die

meisten Salze löslich. Sie schmecken intensiv bitter, ohne süssen Beigeschmack.

Die Hyocholsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren und Alkalien in ähnlicher Weise wie die Cholsäure, in Glycocoll und stickstofffreie Säuren. Bei der Behandlung mit Baryt oder Kali erhält man neben Glycocoll Hyocholalsäure, $C_{50}H_{40}O_8$:

$$C_{54}H_{43}NO_{10} + 2\,HO = C_{50}H_{40}O_8 + C_4H_5NO_4.$$

Diese Säure krystallisirt schwierig in kleinen Warzen, sie löst sich leicht in Alkohol, auch in Aether, nicht in Wasser. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser lösliche Salze, die aber durch Zusatz concentrirter Salzlösungen gefällt werden, sowie mit den meisten Metallsalzen Niederschläge geben.

Durch Kochen mit Säuren wird die Hyocholsäure in einen dem Dyslysin ähnlichen und homologen Körper von der Formel $C_{50}H_{38}O_6$ verwandelt, indem Glycocoll frei wird:

$$C_{54}H_{43}NO_{10} = C_{50}H_{38}O_6 + C_4H_5NO_4.$$

Die Hyocholeïnsäure (vermuthlich $C_{54}H_{45}NO_{12}S_2$) ist nur in geringer Menge in der Schweinegalle vorhanden und wurde daher noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Sie zerfällt leicht in Taurin und Hyocholalsäure. Der Schwefelgehalt der gereinigten Schweinegalle beträgt nur 0,4 bis 0,3 Proc., woraus sich ergiebt dass die schwefelhaltige Säure im Verhältniss zur schwefelfreien Säure etwa wie 1 : 20 Aeq. vorhanden ist.

Die Schweinegalle enthält noch einen anderen schwefelhaltigen Stoff, welcher stark basische Eigenschaften besitzt, aber noch nicht genauer untersucht ist.

Lithofellinsäure: $HO.C_{40}H_{35}O_7$.

616. Diese in gewissen orientalischen Bezoaren sich findende Säure steht zu den Gallensäuren in naher Beziehung. Beim Kochen der Bezoare mit Kali löst sie sich auf und wird durch Salzsäure gefällt, und endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen sechsseitigen Prismen krystallisirt erhalten. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, schmilzt bei 204° C. und erstarrt harzartig. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt, zeigt sie die Gallenreaction. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser, aber nicht in Kalilauge oder Kochsalzlösung, lösliche Salze.

Oxydationsproducte der Gallensäuren mit Salpetersäure.

617. Behandelt man Cholalsäure, Choloïdinsäure oder Hyo-

cholalsäure mit Salpetersäure, so erhält man dieselben Producte. Beim Kochen findet eine bedeutende Einwirkung statt, die sich aber nur langsam vollendet, so dass man wiederholt neue Salpetersäure zugiessen muss. Mit den Wasserdämpfen entweichen hierbei neben Salpetersäure Essigsäure, Buttersäure, Caprylsäure, Caprinsäure, sowie ein schweres Oel (Nitracrol), welches mit Wasser gewaschen, aber nicht destillirt werden kann. Es ist farblos, von heftigem, betäubendem und zu Thränen reizendem Geruch, wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und zersetzt sich bei 100° C. unter schwacher Verpuffung. Durch wässeriges Kali zerfällt es in nitrocholsaures Kali und Cholacrol. Das nitrocholsaure Kali krystallisirt in citronengelben glänzenden Krystallen, ähnlich wie Blutlaugensalz. Sie verpuffen schon bei 100° C. Man hat ihm die Formel $KO . C_2N_4HO_9$ gegeben.

Das Cholacrol ist ein blassgelbes, schweres Oel, von betäubendem, zimmtartigem Geruch, welches gleichfalls schon bei 100° C. oft unter Verpuffung sich zersetzt, in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Man giebt ihm die Formel $C_8N_2H_5O_{13}$.

Der bei der Behandlung von Choloïdinsäure mit Salpetersäure in der Retorte bleibende Rückstand enthält mehrere Säuren, nämlich Choloïdansäure, Cholesterinsäure und Oxalsäure.

Die Choloïdansäure scheidet sich beim Erkalten als eine weiche krystallinische Masse ab, während die beiden anderen Säuren in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Durch Auflösen in kochendem Wasser reinigt man die Choloïdansäure; beim Erkalten scheidet sie sich in langen haarförmigen Prismen ab, die zu einer Haut eintrocknen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol löslich. Beim Erhitzen über 100° C. schmilzt sie und zersetzt sich zuletzt unter Schwärzung. Sie reagirt sauer und bildet mit den Alkalien leicht lösliche unkrystallisirbare Salze, mit den schweren Metalloxyden verbindet sie sich zu flockigen unlöslichen Salzen, die leicht zersetzt werden. Ihr Aequivalent ist daher unbekannt; ihre Zusammensetzung kann durch die Formel $C_{16}H_{12}O_7$ dargestellt werden.

Die Cholesterinsäure, $C_8H_4O_4$, erhält man durch Neutralisation der vorhergehenden Mutterlauge mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd, wobei ein Gemenge von cholesterinsaurem Silberoxyd und oxalsaurem Silberoxyd niederfällt, die man durch Behandlung mit kochendem Wasser trennt. Ersteres Silbersalz löst sich auf und krystallisirt beim Erkalten

wieder aus. Durch Zerlegen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die Cholesterinsäure als eine gummiartige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse, die beim Erhitzen zersetzt wird. Die Alkalisalze und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich und unkrystallisirbar, die Salze der schweren Metalloxyde meist flockige Niederschläge; das Silbersalz, $AgO . C_8H_4O_4$, krystallisirt allein.

Cholesterin.

618. Das Cholesterin bildet einen nie fehlenden Bestandtheil der Galle, der zuweilen in sehr ansehnlicher Menge darin vorkommt und sich in verschieden gestalteten festen Massen in der Gallenblase absetzt (Gallensteine), Ausserdem findet man das Cholesterin auch in vielen anderen Theilen des thierischen Organismus, namentlich in dem Gehirn, im Eigelb, wenig im Blut, und manchen Secreten. Kocht man Gallensteine mit Weingeist aus, so krystallisirt beim Erkalten das Cholesterin in weissen glänzenden rhombischen Blättchen aus, welche bei dem Erwärmen erst Krystallwasser verlieren, hierauf bei 145° C. schmelzen und bei 360° C. unverändert destilliren. Es fühlt sich fettig an, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in 9 Theilen kochendem Weingeist und besonders in Aether, Eigenschaften, die es mit den Fetten theilt, weshalb man es früher Gallenfett nannte, obwohl es in seiner Zusammensetzung mit den Fetten nichts gemein hat. Es wird von Alkalien nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure beim Erwärmen unter rother Färbung in Cholesterilin verwandelt. Dieses wird in verschiedenen Modificationen erhalten, die sämmtlich gleiche Zusammensetzung besitzen, aber sich durch den Schmelzpunkt, Löslichkeit in Alkohol oder Aether und andere Eigenschaften unterscheiden.

a Cholesterilin, ist unlöslich in Aether, schmilzt bei 240° C.; glänzende, weisse Krystallnadeln;

b Cholesterilin, löslich in Aether, schmilzt bei 255° C., krystallisirt in weissen Blättchen;

c Cholesterilin, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 127° C.; unkrystallinische harzartige Masse.

Erwärmt man Cholesterin mit Phosphorsäure in concentrirter Lösung, statt mit Schwefelsäure, so erhält man wieder andere Modificationen.

In Betreff der Zusammensetzung des Cholesterins und der daraus abgeleiteten Producte sind die Chemiker verschiedener

Ansicht. Theils geben sie für das krystallisirte Cholesterin die Formel $C_{28}H_{21}O + HO$; theils $C_{52}H_{44}O_2 + 2HO$. Das Cholesterilin ist ein Kohlenwasserstoff, der durch Austreten von Wasser aus Cholesterin sich ableitet, dessen Formel aber ebenso verschieden angenommen wird, nämlich $C_{28}H_{23}$ oder $C_{52}H_{42}$.

Mit Salpetersäure oxydirt, liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure u. a. m., auch die vorhererwähnte (616.) Cholesterinsäure. Ein naher Zusammenhang zwischen den Gallensäuren und Cholesterin scheint auch hierdurch angedeutet.

Gallenfarbstoffe.

619. Die Galle ist stets, aber verschieden gefärbt, bald grün (besonders stark die der Vögel), bald grünbraun (z. B. die Ochsengalle), bald gelb bis braun (Schweinegalle).

Man kennt die gefärbten Stoffe der Galle noch wenig; sie lassen sich durch Thierkohle leicht entfernen. Fällt man die alkoholische Lösung der Ochsengalle mit Barytwasser oder Chlorbarium, so lange der Niederschlag noch rein grün gefärbt ist, zersetzt denselben mit Salzsäure und entfernt die fetten Säuren mit wenig Aether, so bleibt Biliverdin, welches dem Chlorophyll ähnlich ist. Mit Salpetersäure erwärmt, wird es erst blau, dann violett, roth, zuletzt gelb. Man benutzt diese Farbenveränderung zuweilen als Reaction auf Galle. Auch durch Oxydation der alkoholischen Lösung der Galle durch den Sauerstoff der Luft verwandelt sich der grüne Gallenfarbstoff in einen rothen der grosse Aehnlichkeit mit dem rothen Farbstoff des Blutes besitzt. Die Zusammensetzung des Biliverdins entspricht der Formel $C_{16}H_9NO_5$.

Behandelt man den eingedampften Rückstand der Ochsengalle mit absolutem Alkohol, so bleibt neben Schleim ein brauner Farbstoff zurück, der in warmem verdünnten Weingeist sich löst und durch Zusatz von absolutem Alkohol ausgefällt wird. Dieser Bilifulvin genannte Körper ist nach dem Trocknen glänzend brandgelb, leicht löslich in Wasser. Er hinterlässt beim Verbrennen kohlensaures Natron und Kalk, und scheint daher eine salzartige Verbindung einer organischen Säure zu sein.

Der in den Gallensteinen enthaltene braune Farbstoff, Biliphäin, geht durch Aufnahme von Sauerstoff (aus der Luft in alkalischer Lösung) in Biliverdin über.

Leimgebende Stoffe.

620. Der thierische Organismus enthält gewisse Gebilde, welche durch die Eigenschaft charakterisirt sind, dass sie in kaltem und warmem Wasser unlöslich sind, bei fortgesetztem Kochem mit Wasser aber sich lösen (indem sie eine isomere Umwandlung erleiden) und sich in Leim verwandeln. Man hat sie deshalb leimgebende Stoffe genannt. Sie kommen sämmtlich organisirt im Thierkörper vor, meist mechanisch vermengt mit anderen Stoffen, und man rechnet hierher das Bindegewebe, die Haut, Sehnen, die Ringsfaserhaut der Venen und Lymphgefässe, seröse und fibröse Häute, Knorpel, Knochensubstanz (Osseïn) u. s. w.

Man kennt die leimgebenden Stoffe in dem natürlichen Zustande nur wenig, weil sie sich schwierig in reinem Zustande darstellen lassen, aber der durch Kochen mit Wasser daraus erhaltene Leim ist genauer untersucht.

Der aus den verschiedenen Gebilden erhaltene Leim zeigt, je nach seinem Ursprung, Unterschiede; besonders hat man zwei sehr verschiedene Leimarten zu unterscheiden, nämlich den Knochenleim (Glutin) und den Knorpelleim (Chondrin).

Knochenleim (Glutin).

621. Man rechnet hierzu den durch Kochen der Knochenknorpel, Sehnen, Haut, Fischblase und des Bindegewebes erhaltenen Leim.

In reinem Zustande ist der Leim durchsichtig, farblos und hart, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich zuletzt unter Hinterlassung von viel Kohle. Er quillt in kaltem Wasser auf, verliert seine Durchsichtigkeit und löst sich beim Kochen leicht zu einer dicken Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Wasser, welches 1 Procent Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren; dies geschieht auch durch concentrirte Essigsäure, weil diese den Leim reichlich löst; verdünnte Mineralsäuren oder Alkalien verhindern dagegen das Gelatiniren der Leimlösung nicht. In Alkohol, Aether und Oelen ist der Leim unlöslich.

Eine Leimlösung nimmt manche Stoffe in grösserer Menge auf als reines Wasser, z. B. phosphorsauren Kalk. Alaunlösung fällt den Leim erst nach Zusatz einer grösseren Menge Kalis, als zur Fällung der reinen Alaunlösung nothwendig sein würde; der Niederschlag ist eine Verbindung von Leim und basisch schwefelsaurer Thonerde. Die Leimlösung wird weder durch neutrales, noch durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, aber wohl durch Einfach-Chlorquecksilber. Von Wichtigkeit ist seine Verbindung mit Gerbsäure, die man beim Vermischen der Leimlösung mit Gerbsäurelösung als weissen käsigen Niederschlag erhält, der in Wasser fast unlöslich ist. Auch die noch nicht in Leim verwandelten leimgebenden Gebilde vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässerigen Lösung vollständig aufnehmen. Es entstehen hierdurch der Fäulniss nicht fähige Stoffe, wie Leder.

Leitet man Chlorgas in eine Leimlösung, so schlägt sich ein weisser fester Körper nieder, der theils in Flocken, theils als gallertartige durchsichtige Masse sich abscheidet. Derselbe enthält Chlor und zersetzt sich in feuchtem Zustande schon bei 100° C.

Der Knochenleim besitzt folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,3
Wasserstoff	6,6
Stickstoff	18,3
Sauerstoff	25,8
	100,0.

Er enthält meistens, vielleicht immer, eine sehr kleine Menge von Schwefel. Seine chemische Formel ist unbekannt; vermuthlich ist sein Aequivalent sehr gross.

Durch Schwefelsäure oder Alkalien wird der Leim beim Kochen allmälig zersetzt; als Endproducte erhält man (ausser anderen unkrystallisirbaren, nicht genau bekannten Stoffen) Ammoniak, Glycocoll und Leucin. Durch Oxydation mittelst Braunstein und Schwefelsäure liefert der Leim eine grosse Anzahl flüchtiger Producte, die sich nur zum Theil von Glycocoll und Leucin ableiten lassen, nämlich:

Benzoësäure, Capronsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, sowie die Aldehyde vieler dieser Säuren, nämlich Bittermandelöl, Butyral, Acetyl-Aldehyd.

Bei der trocknen Destillation liefert der Leim eine grosse Anzahl von Producten, von welchen man nur einen Theil, na-

mentlich die Basen, genauer kennt. Man hat dabei nachgewiesen: Schwefelammonium, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, Aethylamin (wahrscheinlicher Dimethylamin), Butylamin, Amylamin, Pyridin, Picolin, Lutidin, Parvolin; ferner eine Anzahl von Basen, Pyrrolbasen genannt, welche dadurch von den vorhergehenden verschieden sind, dass sie aus den Lösungen in Säuren beim Erhitzen sich verflüchtigen und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan purpurroth färben, sonst aber nicht genauer bekannt sind.

Der käufliche Tischlerleim wird aus verschiedenen Materialien gewonnen; zu den besseren Sorten nimmt man Abfälle von Pergament oder Thierhäuten, zu den schlechteren Sehnen oder Knochen. Man weicht diese zuerst in Kalkmilch auf, wäscht den Kalk hierauf vollständig ab und kocht in einer mit doppeltem Boden versehenen kupfernen Pfanne, bis Lösung eingetreten ist, worauf man absitzen und die klare Flüssigkeit in hölzernen Formen erkalten lässt. Die halbfeste Masse wird endlich auf Netzen getrocknet.

Die Anwendung des Leims ist bekannt; mit Zucker und Gummi vermischt, bildet er den Mundleim, mit Zuckersyrup eingedampft, das Material der Auftragewalzen der Buchdrucker. Er dient zum Klären gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten, wobei der Niederschlag die suspendirten Stoffe einhüllt und mit zu Boden nimmt. Er ist kein eigentliches Nahrungsmittel.

Chondrin (Knorpelleim).

622. Dasselbe bildet sich beim Kochen der eigentlichen (nicht verknöchernden) Knorpel, sowie der Knochen, bevor darin Knochenerde sich abgelagert hat, der Hornhaut des Auges, sowie vieler krankhaften Geschwülste. Man stellt es z. B. aus den Rippenknorpeln dar, indem diese erst längere Zeit in Wasser eingeweicht, hierauf 12 bis 24 Stunden damit gekocht werden, worauf man durch Zusatz von Alkohol das Chondrin ausfällt.

Das Chondrin gleicht dem Knochenleim in den meisten Eigenschaften und zeigt nur folgende Unterschiede: Die wässerige Lösung desselben wird durch wenig Säure (z. B. Schwefelsäure, Essigsäure) gefällt, doch löst ein Ueberschuss davon den Niederschlag wieder auf; Alaun, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, sowie viele andere Metalllösungen fällen das Chondrin; der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels oft wieder auf. Auch in der Zusammensetzung ist der

Knochenleim verschieden von dem Knorpelleim; letzterer enthält in 100 Gewichtstheilen (nach Abzug der stets vorhandenen Aschenbestandtheile):

Kohlenstoff	50,0
Wasserstoff	6,6
Stickstoff	14,4
Sauerstoff	29,0
	100,0.

Eiweissartige Stoffe (Proteïnstoffe).

623. In dem Thierkörper findet man eine Anzahl von Stoffen, theils in fester Form abgeschieden, theils in Flüssigkeiten (wie Blut, Fleischflüssigkeit, Milch) gelöst, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften sowohl, als auch ihrer Zusammensetzung sehr nahe mit einander übereinstimmen, obwohl sich auch bestimmte Unterschiede auffinden lassen. Man hat sie schon lange eiweissartige Stoffe genannt (weil das Eiweiss sich als Prototyp dieser Gruppe ansehen lässt), später aber gab man ihnen den Namen Proteïnstoffe (von *πρῶτος*, der erste), eine Bezeichnung, die leicht zu Irrungen Anlass geben kann, insofern man Proteïn ein in ihnen angenommenes zusammengesetztes Radical nannte, dessen Nichtexistenz später erwiesen wurde.

Die eiweissartigen Stoffe kommen aber nicht allein im Thierorganismus vor, sondern auch in den Pflanzen, und es ist selbst gewiss, dass sie eigentlich in den Pflanzen erzeugt und in dem Thierkörper nur modificirt werden. Sie besitzen folgende allgemeine Eigenschaften.

Sie kommen in mehreren Modificationen vor, gewöhnlich in zwei, einer löslichen und einer unlöslichen. In der ersteren finden sie sich in den Flüssigkeiten des Thier- und Pflanzenkörpers, in die letztere gehen sie theils ohne weiteres Zuthun, theils beim Kochen mit Wasser, oder durch Berührung mit wasserfreiem Alkohol, Säuren oder Alkalien über.

Die lösliche Modification derselben lässt sich aus den betreffenden Flüssigkeiten durch Verdunsten bei niedriger Temperatur (unter 50° C.) in fester Form darstellen, und man erhält sie so als durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche Massen, ohne Geruch und Geschmack, die sich in Wasser lösen, von Alkohol und Aether aber nicht aufgenommen werden. In

einzelnen Fällen hat man eiweissartige Stoffe auch in Krystallformen beobachtet (Hämatokrystallin).

Die wässerige Lösung derselben wird durch Alkohol, Mineralsäuren, Gerbsäure, sowie durch viele Metallsalze (z. B. Bleioxyd-, Kupferoxyd-, Quecksilberoxydsalze) gefällt; der Niederschlag enthält meistens nicht mehr die lösliche, sondern die unlösliche Modification.

Im unlöslichen Zustande sind diese Stoffe unkrystallisirbare, farblose, theils organisirte, theils flockige oder klumpige geruch- und geschmacklose Massen, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich sind. Verdünntes Kali löst sie bei gelindem Erwärmen leicht auf, und auf Zusatz von Säuren scheiden sie sich mehr oder weniger verändert wieder ab. Concentrirte Essigsäure und gewöhnliche Phosphorsäure lösen sie auf; die saure Lösung giebt mit Ferrocyankalium und Ferridcyankalium unlösliche Niederschläge. Auch in sehr verdünnten Mineralsäuren lösen sie sich häufig auf, oder quellen gallertartig auf; ein grösserer Zusatz von Säuren bringt einen Niederschlag hervor. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure (oder mässig verdünnte Schwefelsäure) löst sie in der Wärme unter Zersetzung; beim Kochen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung in Säuren intensiv blau oder violett, zuletzt braun. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erwärmen stark gelb. Eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure (die gleichzeitig Oxyd- und Oxydulsalz enthält) bewirkt mit ihnen eine intensiv rothe Färbung der Lösung, besonders bei gelindem Erwärmen. Mit starker Schwefelsäure und Zuckerlösung versetzt, geben sie eine anfangs rothe, später mehr violette Lösung. Beim Erhitzen schmelzen sie erst in hoher Temperatur und zersetzen sich unter Aufblähen, Schwärzung und Verbreitung eines unangenehmen Geruchs (nach verbranntem Horn).

Hinsichtlich der Zusammensetzung zeigen die eiweissartigen Stoffe grosse Aehnlichkeit; sie enthalten Kohlenstoff (50 bis 54 Proc.), Wasserstoff (etwa 7 Proc.), Stickstoff (15 bis 17 Proc.), Sauerstoff (etwa 25 Proc.), Schwefel (von 0,9 bis 1,7 Proc.) und manche vielleicht auch Phosphor. Sie hinterlassen bei dem Verbrennen gewöhnlich eine kleine Menge (0,5 bis 1,5 Proc.) feuerbeständiger Stoffe, namentlich phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd, welche durch Behandlung mit Säuren nicht völlig von der organischen Substanz getrennt werden können.

Unter den im löslichen Zustande im thierischen Organismus vorkommenden Stoffen dieser Gruppe hat man drei verschiedene

Arten unterschieden. Die eine schlägt sich aus den Flüssigkeiten nieder, kurz nachdem sie dem thierischen Organismus entnommen sind, ohne dass eine Aenderung in der Reaction der Flüssigkeit dabei eintritt. Man nennt diesen freiwillig gerinnenden Stoff Fibrin. Eine andere Art charakterisirt sich durch die Eigenschaft, beim Erhitzen der Lösungen auf 60 bis 70° C. zu gerinnen; man nennt diese Art Albumin. Eine dritte Art scheidet sich auf Zusatz der Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) allmälig ab; sie wird Caseïn genannt.

Es giebt aber nicht bloss ein Albumin, ein Fibrin und ein Caseïn, sondern es zeigen sich bei diesen wieder bestimmte Unterschiede (namentlich auch in der Zusammensetzung), so dass man vielmehr diese Namen als Bezeichnungen für drei verschiedene Gattungen ansehen muss.

1) Albumin und verwandte Stoffe.

624. Albumin der Eier (Eiweiss). Es findet sich in dem Weissen der Vogeleier gelöst und wird daraus möglichst rein erhalten, wenn man dasselbe mit Wasser vermischt, filtrirt und die Lösung in einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur eindampft. Der trockne Rückstand wird zur Entfernung von Fett mit Alkohol und Aether ausgezogen. Es ist eine gelbliche, durchsichtige Masse, von 1,314 specif. Gewicht, die auf Zusatz von Wasser erst aufquillt, später sich löst. Es reagirt alkalisch und enthält eine beträchtliche Menge von freiem Alkali und Salzen (etwa 5 Proc.), die sich durch Wasser zum Theil entfernen lassen, da sie sich schneller lösen als der organische Stoff; das durch rasches Abwaschen von Alkalien befreite Albumin löst sich in reinem Wasser nicht mehr auf.

Fällt man eine Eiweisslösung durch basisch essigsaures Bleioxyd und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag, in Wasser vertheilt, mit Kohlensäure, so löst sich das Albumin auf, gleichzeitig aber auch etwas Bleioxyd, das man durch Schwefelwasserstoff ausfällen kann. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten unter 50° C. lösliches Albumin, von schwach saurer Reaction (von einem Gehalt an Essigsäure herrührend). Es ist frei von unorganischen Bestandtheilen.

Die wässerige Albuminlösung fängt bei dem Erhitzen auf 60° C. an sich zu trüben, bei 75° C. haben sich grosse Flocken abgeschieden; je verdünnter die Lösung ist, um so stärker muss man erwärmen, damit die Gerinnung des Albumins erfolge. Hat man

das mit dem Albumin verbundene freie Alkali vor dem Erhitzen nicht mit Essigsäure neutralisirt, so bleibt ein Theil des Albumins in Lösung, und durch Zusatz von Alkalien kann man sogar die Gerinnung des Albumins völlig verhindern. Bei der Gerinnung des Eiweisses beobachtet man deutlich eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Eiweisslösung wird auch durch Zusatz von Alkohol gefällt; starker Weingeist verwandelt das Albumin in die unlösliche Modification, verdünnter Weingeist fällt es ohne Veränderung. Kreosot, Anilin und andere Producte der trocknen Destillation coaguliren Albumin. Die meisten Mineralsäuren (die dreibasische Phosphorsäure macht eine Ausnahme) fällen die Albuminlösung; der Niederschlag enthält die angewendete Säure in Verbindung mit coagulirtem Albumin; versucht man die überschüssige Säure durch Waschen mit Wasser aus dem Niederschlage zu entfernen, so löst sich derselbe meistens wieder ganz auf. Die meisten organischen Säuren, z. B. Essigsäure, fällen das Eiweiss nicht; verdünnt man indessen eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit viel Wasser, oder setzt man eine concentrirte Kochsalzlösung zu, so schlägt sich das Albumin nieder. Auch durch gelindes Erwärmen mit Alkalien wird das lösliche Albumin in die unlösliche Modification verwandelt, welche jedoch in den Alkalien gelöst bleibt, aber durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt werden kann. Die meisten Salze der schweren Metalloxyde geben mit Eiweiss Niederschläge.

625. Albumin des Blutes. Das farblose Blutserum enthält die lösliche Modification eines Albumins, welches dem Eiweiss so nahe steht, dass beide durch Reactionen kaum bestimmt unterschieden werden können. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Blutalbumin indessen nicht gefällt. Bei der Gerinnung desselben wird kein Schwefelwasserstoff frei. Eiweiss und Blutalbumin bewirken im löslichen Zustande eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Man fand folgende Zusammensetzung beider Albuminarten:

	Eiweiss.	Blutalbumin.
Kohlenstoff	53,4	53,0
Wasserstoff	7,0	7,1
Stickstoff	15,6	15,6
Sauerstoff	22,4	23,1
Schwefel	1,6	1,2
	100,0	100,0.

Die chemische Formel des Albumins ist unbekannt; der Schwefelmenge zufolge muss das Eiweiss über 90, und das Blutalbumin über 110 Aequivalente Kohlenstoff enthalten.

626. Albumin des Eigelbs (Vitellin). In dem Eidotter findet sich ein von dem Eiweiss verschiedener Stoff in löslicher Form, den man Vitellin genannt hat. Dasselbe ist mit Fett und Farbstoff vermengt, wovon es sich in löslicher Form nicht ganz befreien lässt. Schüttelt man Eigelb mit Wasser, so erhält man eine durch Fett getrübte Flüssigkeit, die bei 70° C. coagulirt; sie reagirt neutral oder schwach sauer und wird durch Alkohol oder Mineralsäuren gefällt, nicht durch neutrale Blei- oder Kupfersalze. Erhitzt man Eidotter bis 100° C. und kocht die getrocknete und gepulverte Masse mit Aether aus, so bleibt farbloses geronnenes Vitellin zurück, dass von geronnenem Eiweiss nur durch die Zusammensetzung zu unterscheiden ist. Diese fand man nämlich (nach Abzug von 4,6 Proc. Asche):

Kohlenstoff	52,8
Wasserstoff	7,3
Stickstoff	16,4
Sauerstoff	21,5
Schwefel	1,2
Phosphor?	0,8
	100,0.

Es ist indessen noch zweifelhaft, ob der gefundene Phosphorgehalt dem organischen Stoff zugehört, oder ob er als Phosphorsäure zu den unorganischen Bestandtheilen gerechnet werden muss.

627. Globulin (Krystallin). In der Krystalllinse der Augen und in den Blutkörperchen finden sich eigenthümliche albuminartige Stoffe, die man für identisch hält, obwohl der letztere niemals in ganz reinem Zustande dargestellt wurde. Betrachtet man das rothe Blut unter dem Mikroskope, so sieht man, dass es eine Mischung einer fast farblosen Flüssigkeit mit kleinen rothen Kügelchen ist, die in der Flüssigkeit herumschwimmen. Diese Blutkügelchen besitzen bei den verschiedenen Thierarten verschiedene Form und Grösse. Die des Menschen sind rundlich und haben einen Durchmesser von $^1/_{133}$ Millimeter, die das Froschblutes sind mehr oval, nach der längsten Richtung $^1/_{45}$ Millimeter gross.

Fig. 35 stellt die Blutkügelchen des Frosches dar; es sind biconvexe elliptische Scheiben, die mit einer dünnen Haut umgeben sind, welche eine roth gefärbte zähe Flüssigkeit einschliesst. Sie halten sich in dem Blute lange Zeit ohne Veränderung, aber in Wasser gebracht schwellen sie stark auf (durch endosmotische Wirkung) und zerplatzen zuletzt. Um die darin enthaltenen Stoffe von den in der Blutflüssigkeit enthaltenen zu trennen, versetzt man Blut mit einer gesättigten Glaubersalzlösung (worin die Blutkügelchen unverändert bleiben) und filtrirt durch Papier. Die Blutkügelchen bleiben auf dem Filter zurück und können mit Glaubersalzlösung ausgewaschen werden. Entfernt man das beigemengte Glaubersalz mit Wasser, so tritt bald ein Aufschwellen und Zerplatzen der Blutkügelchen ein, wodurch ihr Inhalt mit Wasser sich mischt und aus der Lösung durch Verdunsten unter 50° C. in fester Form dargestellt werden kann. Es ist Globulin, gemengt mit Blutfarbstoff und Salzen.

Fig. 35

Aus der Krystalllinse kann man das Globulin (das man früher als besonderen Stoff ansah und Krystallin nannte) leichter rein erhalten. Man neutralisirt die Flüssigkeit der Krystalllinse mit Essigsäure und verdunstet bei niederer Temperatur zur Trockne. Es hinterbleibt eine gelbliche, durchscheinende Masse, die in Wasser aufquillt und sich wieder löst. Beim Erwärmen coagulirt das Globulin erst in höherer Temperatur als Albumin; bei 70° C. fängt die Lösung an zu coaguliren und bei 92° C. tritt Gerinnung ein, die indessen weniger compact ist als die von Eiweiss. Das Globulin wird weder von Ammoniak, noch von Essigsäure aus seinen Lösungen gefällt. Hat man es aber erst mit Ammoniak versetzt, so giebt Essigsäure damit einen Niederschlag, sowie auch umgekehrt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Ammoniak gefällt wird.

Das Globulin wird auch durch Einleiten von Kohlensäure

aus seiner wässerigen Lösung gefällt, in reinem Wasser löst sich der Niederschlag wieder auf.

Die unlösliche Modification des Globulins lässt sich von den vorhergehenden Albuminstoffen nicht unterscheiden. Ihre Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	54,3
Wasserstoff	7,0
Stickstoff	16,5
Sauerstoff	21,0
Schwefel	1,2
	100,0.

Da das Globulin des Blutes von dem Blutfarbstoff nicht ganz befreit werden kann, so wollen wir letzteren Stoff zugleich hier beschreiben.

Hämatokrystallin.

628. Aus den Blutkügelchen kann man unter gewissen Umständen einen krystallinischen eiweissartigen Stoff darstellen. Man lässt das Blut freiwillig gerinnen, presst den Blutkuchen ab und wäscht ihn mit Wasser aus. In die rothe Flüssigkeit, welche abläuft, leitet man zuerst einen Strom von Sauerstoffgas, hierauf einen Strom von Kohlensäure, wobei bald Krystalle sich abscheiden, deren Menge beim Stehen sich vermehrt.

Die aus dem Blut verschiedener Thiere erhaltenen Krystalle zeigen öfters abweichende Formen; sie erscheinen unter dem Mikroskop bald als Tetraëder, bald als sechsseitige Tafeln, gewöhnlich aber als Prismen. Im Uebrigen zeigen dieselben übereinstimmend folgende Eigenschaften. Sie sind mehr oder weniger intensiv roth gefärbt, lösen sich in Wasser auf, doch nur schwierig; die Lösung gerinnt beim Erhitzen auf 64° C., und wird auch durch Alkohol gefällt. Salpetersäure fällt sie weiss, Salzsäure oder Schwefelsäure fällen sie nicht. Essigsäure, sowie Ammoniak lösen die Krystalle leicht, concentrirte Kalilauge färbt sie schmutzig gelb, ohne sie zu lösen. Aus der wässerigen Lösung kann man die Krystalle nicht wieder erhalten. Ihre Zusammensetzung ist, nach Abzug von 15 bis 20 Proc. Krystallwasser und 0,7 Proc. Asche:

Kohlenstoff	55,3
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	17,3
Schwefel	0,3
Sauerstoff	20,0
	100,0.

Die Krystalle zeigen im Allgemeinen die Eigenschaften der eiweissartigen Stoffe, denen sie auch in der Zusammensetzung sich nähern.

Blutfarbstoff (Hämatin).

629. Der rothe Stoff, welcher die Ursache der Färbung der Blutkörperchen ist, konnte in löslicher Form noch nicht von dem Globulin getrennt werden. Erhitzt man das nach obiger Weise (626.) erhaltene Gemenge von Globulin und Blutfarbstoff zum Kochen, so coaguliren beide; durch Behandlung des getrockneten und zerriebenen Coagulums mit schwefelsäurehaltigem Weingeist löst man den Farbstoff auf. Die braunrothe Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, verdunstet und endlich durch Behandlung mit Wasser von schwefelsaurem Ammoniak getrennt. Man erhält so den veränderten Blutfarbstoff als eine rothbraune, glänzende, feste Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren unlöslich ist. Mit Säuren versetzter Alkohol löst ihn dagegen leicht auf, sowie auch verdünnte Alkalien. Beim Kochen verändert letztere Lösung ihre hellrothe Farbe und wird dunkelroth oder selbst grün. Der Blutfarbstoff enthält eine bedeutende Menge von Eisen, das durch Schwefelalkalimetalle als Schwefeleisen abgeschieden werden kann (nicht durch Alkalien). Behandelt man Blutfarbstoff mit concentrirter Schwefelsäure, so enthält die Lösung Eisen, während ein gleichfalls braunrother und eisenfreier Stoff ungelöst bleibt. Auch durch Behandlung mit Chlor wird Eisen in Lösung übergeführt, aber die Farbe gleichzeitig zerstört.

Der veränderte Blutfarbstoff, nach obiger Methode dargestellt, enthält in 100 Theilen etwa:

Kohlenstoff	64,9
Wasserstoff	5,3
Stickstoff	10,5
Sauerstoff	12,7
Eisen	6,6
	100,0.

630. Hämatoïdin. Wenn Blut aus den Blutgefässen in Höhlungen des thierischen Körpers austritt und längere Zeit stagnirt, so findet man darin gewöhnlich mikroskopische, rothe, rhombische, säulenförmige Krystalle, welche man Hämatoïdin genannt hat, weil man vermuthet, dass sie aus dem Hämatin durch Umwandlung entstanden sind. Es löst sich weder in Wasser, Alkohol, Aether, noch in verdünnten Säuren. In Kali quellen die Krystalle auf und lösen sich, lassen sich jedoch nicht wieder daraus durch Säuren fällen, so dass die Substanz wahrscheinlich eine Zersetzung erlitten hat. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, wobei die anfänglich braunrothe Farbe allmälig in grün, blauroth, zuletzt in gelb sich umändert.

Die Analyse des Hämatoïdins ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	65,5
Wasserstoff	6,4
Stickstoff	10,5
Sauerstoff	17,6
	100,0.

2) Fibrin und ähnliche Stoffe.

631. Fibrin des Blutes (Blutfaserstoff). Das Fibrin kommt in einer löslichen und zwei unlöslichen Modificationen vor. Das frisch aus dem Thierkörper genommene Blut verändert nach längerem oder kürzerem Stehen (gewöhnlich nach wenigen Minuten) seine Beschaffenheit; es gerinnt. Nach einiger Zeit hat es sich in eine fast farblose Flüssigkeit (Serum) und einen gelatinösen elastischen, tief roth gefärbten Theil (Blutkuchen) geschieden. Diese Gerinnung des Blutes wird von einem gallertartig sich ausscheidenden Stoff (Fibrin) verursacht, welcher die Blutkügelchen einschliesst und, indem er sich mehr und mehr zusammenzieht, zuletzt das Serum frei von Blutkügelchen abscheidet. Bindet man den Blutkuchen in feine Leinwand und knetet ihn in einem Strom von Wasser längere Zeit, so zertheilen sich die Blutkügelchen in dem Wasser, und in dem Tuche bleibt das Fibrin in farblosen Fäden zurück.

Das Fibrin erhält man leichter durch Schlagen von frischem, noch nicht geronnenem Blut mit einem Stabe, wodurch die Ausscheidung des Fibrins sehr beschleunigt wird; es hängt sich in langen dicken Fäden hierbei an den Stab und schliesst nur we-

nige Blutkörperchen ein, die durch Waschen mit Wasser leicht entfernt werden.

Zur Befreiung von beigemengten Stoffen (besonders Fetten) behandelt man es noch mit Alkohol und mit Aether.

Die Eigenschaften des Fibrins im löslichen Zustande sind so gut wie unbekannt, da es sowohl bei Abschluss als bei Zutritt von Luft schnell in den unlöslichen Zustand übergeht, sobald es aus dem Organismus genommen wird. Es wird weder durch Ammoniak, noch durch Essigsäure aus der Lösung gefällt, dagegen durch Aether, wodurch es von dem Albumin sich unterscheidet.

Frisch dargestelltes geronnenes Fibrin stellt farblose, weiche, elastische Fasern dar, die in Wasser unlöslich sind. Setzt man eine geringe Spur Säure zu dem Wasser (z. B. $^1/_{1000}$ Salzsäure), so quillt das Fibrin bedeutend auf und wird durchscheinend, ohne sich zu lösen; die Gallerte schrumpft aber wieder zusammen, wenn man etwas mehr Säure zusetzt. In reinem Wasser quillt sie hierauf wieder wie ein Schwamm auf. Das Fibrin löst sich leicht in salpeterhaltigem Wasser (oder überhaupt in Salze enthaltendem Wasser), wenn es mehrere Stunden lang bei 30 bis 40° C. damit digerirt wird. Die Lösung verhält sich wie Albuminlösung; sie gerinnt beim Kochen und giebt auf Zusatz von Essigsäure einen Niederschlag (wie dies bei Albuminlösung, die mit Salzlösungen vermischt ist, gleichfalls der Fall ist). Nicht alles Fibrin besitzt die Eigenschaft, sich in Salzwasser zu lösen, namentlich fehlt sie öfters bei Fibrin aus arteriellem oder krankhaftem Blut, während Fibrin aus normalem venösem Blut sich stets löst.

Das Fibrin erleidet durch Sauerstoffgas eine Veränderung; es nimmt Sauerstoff auf und scheidet Kohlensäure ab. In Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd bewirkt es eine lebhafte Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Das Fibrin erhält durch das Trocknen in der Wärme oder durch Zusatz von absolutem Alkohol andere Eigenschaften (dritte Modification); es oxydirt sich nicht mehr an der Luft, hat keine Wirkung auf Wasserstoffhyperoxyd und lässt sich überhaupt von gekochtem Eiweiss nicht unterscheiden, ausser durch seine Zusammensetzung. Diese wurde gefunden, nach Abzug der etwa 0,5 Proc. betragenden Asche:

Kohlenstoff	52,6
Wasserstoff	7,0
Stickstoff	17,4
Sauerstoff	21,8
Schwefel	1,2
	100,0.

Besonders der niedrigere Gehalt an Kohlenstoff und die grössere Stickstoffmenge unterscheidet das Fibrin von dem Albumin des Blutes.

Lässt man Fibrin in verschlossenen Gefässen längere Zeit mit Wasser vermengt in mässiger Wärme stehen, so geht es in Fäulniss über, die sich durch ammoniakalischen Geruch bald zu erkennen giebt. Das Fibrin löst sich auf und die Lösung gerinnt bei dem Erhitzen wie Eiweiss. Der Niederschlag besitzt die Zusammensetzung des Blutalbumins, wonach sich annehmen lässt, dass das Fibrin in Albumin und andere gelöst bleibende Stoffe verwandelt wurde.

632. Fleischfibrin (Muskelfaserstoff). Die Muskeln bestehen wesentlich aus äusserst kleinen Fäserchen, die zu Bündeln vereinigt sind, zwischen welche sich Bindegewebe, Nerven, Blutgefässe und andere Capillaren verzweigen.

Man weiss nicht, ob alle einzelnen Fäserchen identisch sind (es ist vielmehr wahrscheinlich, dass sie aus zum Theil verschiedenen Stoffen bestehen); jedenfalls kann man sie nicht mechanisch trennen. Behandelt man Muskelfleisch mit Wasser, so lösen sich Kreatin, Kreatinin, Fleischmilchsäure, zuweilen auch eine stickstoffhaltige Säure (Inosinsäure) Inosit, viele Salze, sowie Albumin und einige nicht bekannte unkrystallinische Stoffe (Extractivstoffe) auf, während die Muskelfasern gemengt mit allen unlöslichen Theilen zurückbleiben. Behandelt man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure (von $^1/_{1000}$ Gehalt), so löst sich das Fleischfibrin auf und man erhält eine durch Fett getrübte Flüssigkeit, aus welcher bei der Neutralisation mit Alkali das Gelöste als gallertartiger, weisser Brei sich niederschlägt. Man muss denselben m Wasser, Alkohol und Aether auswaschen. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag löst sich leicht in Kalkwasser auf; beim Kochen gerinnt diese Lösung wie Eiweiss. Die Lösung des Fleischfibrins in Salzsäure wird auch (wie Eiweiss) durch Zusatz von Salzlösungen gefällt.

Die Zusammensetzung des Fleischfibrins nähert sich mehr der des Albumins, als der des Blutfibrins:

Kohlenstoff	54,9
Wasserstoff	7,3
Stickstoff	16,2
Sauerstoff	20,6
Schwefel	1,1
	100,0.

633. Von den in den Muskeln vorkommenden löslichen Stoffen haben wir nur die Inosinsäure noch nicht näher beschrieben. Sie wurde nicht in dem Fleisch aller Thiere gefunden, sondern hauptsächlich in dem Hühnerfleisch.

Die Inosinsäure, $HO.C_{10}H_6N_2O_{10}$, krystallisirt nicht, sondern wird aus ihrer syrupdicken wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol als eine feste, harte Masse gefällt. Sie röthet Lackmus und schmeckt angenehm fleischbrühartig. Mit den Basen bildet sie neutrale, meist krystallisirbare Salze. Das Barytsalz, $BaO.C_{10}H_6N_2O_{10} + 7HO$, krystallisirt in vierseitigen stark perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind. Man erhält dieses Salz auf Zusatz von Alkohol zu der Mutterlauge des Kreatins, welches unter Anwendung von Baryt aus Fleisch dargestellt wurde.

3) Caseïn.

634. Das Caseïn (Käsestoff) ist der charakteristische Stoff der Milch der Säugethiere. Versetzt man die Milch mit ihrem gleichen Volum Wasser und Salzsäure, so scheidet sich ein voluminöses Coagulum von einer gelblichen klaren Flüssigkeit. Den Niederschlag vertheilt man in Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, und presst ihn wiederholt ab. Vermischt man denselben hierauf mit reinem Wasser, so löst sich das Caseïn auf und kann durch Filtration von beigemengtem Fett befreit werden. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron scheidet sich aus dem Filtrat das gelöste Caseïn ab. Leichter noch ist es, das aus der Milch durch Salzsäure gefällte Coagulum zuerst in kohlensaurem Natron zu lösen, von dem als Rahm sich abscheidenden Fett die Caseïnlösung zu trennen und durch Zusatz von Salzsäure zu fällen, den Niederschlag aber mit Aether von Fett zu befreien.

Das Caseïn scheidet sich aus wässerigen Flüssigkeiten in voluminösen farblosen Flocken ab, die beim Trocknen zu einer hornartigen Masse sich vereinigen.

Das Caseïn in seiner löslichen Modification löst sich sowohl in alkalischen Flüssigkeiten als in sehr verdünnten Säuren auf, nicht in Wasser. Bringt man diese Caseïnlösungen (schwach alkalische bei gewöhnlicher Temperatur, schwach saure bei etwa 50°C.) mit der Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) in Berührung, so schlägt sich das Caseïn nieder, indem es durch diesen als Ferment wirkenden Körper in die unlösliche Modification verwandelt wird. Auch durch Säuren wird aus alkalischen Lösungen das Caseïn gefällt (selbst durch Essigsäure, Milchsäure und ähnliche organische Säuren), sobald die alkalische Reaction der Flüssigkeit aufgehoben ist. Ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure löst den Niederschlag wieder auf; durch Zusatz einer grösseren Menge von Säure entsteht wieder ein Niederschlag, weil das Caseïn in etwas concentrirteren Säuren unlöslich ist. Der letzte Niederschlag enthält die angewendete Säure in Verbindung mit Caseïn. Versucht man denselben auszuwaschen, so quillt er auf, und löst sich zuletzt, namentlich in der Wärme, ganz in Wasser auf; diese Lösung wird durch Neutralisation mit Alkali wieder gefällt, doch löst der geringste Ueberschuss davon das gefällte Caseïn wieder.

Das Caseïn löst sich auch in Kalk- und Barytwasser leicht auf, beim Erhitzen coagulirt diese Lösung wie Eiweiss; auch Chlorcalcium, schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia geben in alkalischen Caseïnlösungen beim Erwärmen zum Kochen einen Niederschlag.

Verdunstet man eine alkalische oder saure Lösung von Caseïn, so überzieht sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer durchsichtigen zähen Haut, welche kein Caseïn mehr ist, sondern durch den Sauerstoff der Luft verändertes Caseïn.

Das Caseïn löst sich auch in Alkohol in beträchtlicher Menge auf, wenn dieser eine geringe Menge Säure oder Alkali enthält; Aether fällt es aus dieser Lösung in weissen Flocken.

Die Zusammensetzung des Caseïns nähert sich der des Albumins, doch enthält es weniger Schwefel als das Eiweiss. Nach übereinstimmenden Analysen enthält es in 100 Theilen:

Kohlenstoff	53,6
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	15,7
Sauerstoff	22,6
Schwefel	1,0
	100,0.

635. Die Milch der Säugethiere enthält neben Caseïn noch viele andere Stoffe. Betrachtet man dieselbe unter dem Mikroskop, so sieht man eine Menge kleiner Kügelchen (von 0,01 bis 0,03 Millimeter Durchmesser), Fig. 34, welche die Ursache der eigenthümlichen Undurchsichtigkeit der Milch sind. Die Kügelchen enthalten Fett, welches von einer sehr feinen Haut eingeschlossen ist. Wird die frische Milch ruhig stehen gelassen, so sammelt sich ein grosser Theil des Fettes, weil es leichter ist, auf der Oberfläche an und bildet den Rahm. Schüttelt man Milch mit Aether, so löst sich das Fett nicht auf, weil es durch die Hülle vor der Berührung mit Aether geschützt ist; setzt man aber gleichzeitig Essigsäure zu und erwärmt, so löst sich die Haut auf und das Fett wird vom Aether aufgenommen.

Die Milch enthält ausser Caseïn und Fett noch verschiedene Stoffe in Lösung, namentlich Albumin, Milchzucker und viele Salze, z. B. phosphorsaure Alkalien und Erden, kohlensaure Alkalien, Chlornatrium u. a. Lässt man Milch einige Zeit stehen, so erleidet das Caseïn eine freiwillige Zersetzung; das in einen Zustand von Fäulniss übergegangene Caseïn wirkt hierauf als Ferment und veranlasst die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure, welche zuerst die alkalische Reaction der Milch aufhebt und zuletzt sie sauer macht. Das Caseïn schlägt sich hierbei in dicken Klumpen nieder. Dasselbe Gerinnen der Milch lässt sich auch, ohne dass sie ihre alkalische Reaction verliert, durch Lab bewirken. Das

hierbei niederfallende Caseïn hüllt das Fett ein und nimmt zugleich die grösste Menge der phosphorsauren Erdalkalisalze mit. Das aus alkalischen Flüssigkeiten durch Lab gefällte Caseïn enthält bis 6 Proc. unorganische (hauptsächlich phosphorsaure) Salze; es löst sich nicht in kohlensaurem Natron auf, wenn man es nicht durch Säuren vorher von den unlöslichen Salzen befreit hat.

Dem Caseïn ähnliche Stoffe hat man noch in anderen thierischen Flüssigkeiten, namentlich in dem Blut, in geringer Menge gefunden.

Eiweissartige Pflanzenstoffe.

636. Die in den [redacted] Stoffe gleichen den in [redacted] Grade, dass sie häufig [redacted] können. Auch bei ihn[redacted] bumin, Fibrin und Cas[redacted]

637. Pflanzenal[redacted] Pflanzensäften gelöst [redacted] Temperatur in lösliche[redacted] der unlöslichen Modifica[redacted] scheidet beim Erhitzen [redacted] jedoch, in Scheiben ge[redacted] Schwefelsäure auszulau[redacted] hierauf zum Kochen zu[redacted] rinnsel sich abscheidet. [redacted] bumin als die Kartoffelk[redacted] hält es gelöst und beim [redacted] Form ab. Die Zusammensetzung des Pflanzenalbumins ist den Analysen zufolge mit der des Blutalbumins nahe übereinstimmend:

Kohlenstoff	53,4
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	15,6
Sauerstoff	23,0
Schwefel	0,9
	100,0.

638. Pflanzenfibrin hat man einen Bestandtheil des Klebers genannt. Knetet man Weizenmehl mit wenig Wasser zu einem steifen Teig und lässt auf diesen einen feinen Wasserstrahl fliessen, so führt dieser allmälig alles Stärkmehl in aufgeschlämm-

ter Form weg, und der Rückstand besitzt eine zähe, klebrige Beschaffenheit, weshalb er den Namen Kleber erhielt. Behandelt man denselben mit kochendem verdünntem Weingeist, so löst sich ein Theil auf, und das sogenannte Pflanzenfibrin bleibt ungelöst zurück. Es ist eine grauweisse elastische Masse, die sich in verdünntem Kali leicht löst und durch Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure löst es sich auf, durch Zusatz von Salzlösungen schlägt es sich wieder nieder, sowie auch bei der Neutralisation mit Alkalien (oder Ammoniak), doch löst der geringste Ueberschuss davon es wieder auf. Nach dem Kochen ist es in Ammoniak unlöslich. Seine Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	53,4
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	15,6
Sauerstoff	22,8
Schwefel	1,1
	100,0.

639. Pflanzenleim (Gliadin). Der bei dem Auskochen des Klebers mit Weingeist sich lösende Theil hat den Namen Pflanzenleim erhalten. Gewöhnlich scheiden sich beim Erkalten Flocken eines wenig löslichen Stoffes ab, während der Pflanzenleim gelöst bleibt und beim Verdampfen der Lösung als eine zähe, knetbare Masse zurückbleibt, die in Wasser unlöslich ist. Ihre Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	53,6
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	15,7
Sauerstoff	22,6
Schwefel	1,0
	100,0.

640. Pflanzencasein (Legumin). Man erhält dasselbe leicht aus Bohnen, Erbsen oder Linsen, wenn man diese in warmem Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt und so lange stehen lässt, bis das Stärkmehl und die Fasern sich gesetzt haben, worauf man aus der durch Fett getrübten Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure das Pflanzencasein fällt. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie das Casein der Milch.

Ein ähnlicher Stoff findet sich in vielen ölreichen Samen,

z. B. den Mandeln, aus welchen er durch Wasser ausgezogen und durch Essigsäure gefällt werden kann. Er zeigt in seinem Verhalten geringen Unterschied von dem aus den Leguminosen dargestellten Caseïn. Beide Stoffe werden durch Lab aus ihren Lösungen gefällt. Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist:

	Pflanzencaseïn aus Leguminosen.	Pflanzencaseïn aus Mandeln u. Pflaumen.
Kohlenstoff	50,5	50,8
Wasserstoff	6,8	6,7
Stickstoff	18,0	18,7
Sauerstoff	24,2	23,5
Schwefel	0,5	0,3
	100,0	100,0.

Zersetzungen der eiweissartigen Stoffe.

641. Die eiweissartigen Stoffe lösen sich in verdünnter Kalilösung in der Kälte leicht auf und werden durch Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden. Erwärmt man aber die Lösung längere Zeit auf 50 bis 60° C., so tritt Zersetzung ein, welche sich zuerst durch die Bildung von Schwefelkalium zu erkennen giebt. Setzt man nämlich wenig Bleioxydlösung zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, ein Beweis, dass sich Schwefelkalium gebildet hatte. Fällt man nach längerer Digestion mit verdünnter Kalilauge von 1 bis 2 Proc. Gehalt durch Zusatz von Essigsäure den gelösten Stoff aus, so erhält man einen käsigen Niederschlag, der zu einer hornartigen Masse austrocknet; in überschüssiger Essigsäure und in Ammoniak ist er leicht löslich. Die Zusammensetzung dieses Stoffes, den man Proteïn nannte, weil man fälschlich glaubte, er sei die schwefelfreie Grundlage aller sogenannten Proteïnstoffe, ist nicht stets dieselbe, wenn man ihn aus verschiedenen eiweissartigen Stoffen darstellt, auch in den Eigenschaften zeigen sich unbedeutende Unterschiede. Die Zusammensetzung des Proteïns ist den Analysen zufolge:

	Sogenanntes Proteïn aus Eiweiss	aus Fibrin	aus Caseïn
Kohlenstoff	54,0	53,1	54,6
Wasserstoff	7,1	6,9	7,1
Stickstoff	15,6	14,1	15,8
Sauerstoff	21,8	25,2	21,8
Schwefel	1,5	0,7	0,7
	100,0	100,0	100,0.

Obgleich daher eine bedeutende Menge von Schwefel bei der Behandlung des Eiweisses mit Kali an dieses tritt, so enthält doch das daraus dargestellte Proteïn fast ebenso viel Schwefel als das Eiweiss selbst, woraus folgt, dass neben dem Proteïn ein oder mehrere andere Stoffe entstanden sein müssen, die in der Flüssigkeit gelöst bleiben; das Kali spaltet daher das Albumin in mehrere Stoffe, von welchen das Proteïn einen Theil ausmacht. Die Menge des Schwefels, welche hierbei mit dem Kalium sich vereinigt, ist bei dem Eiweiss am grössten, geringer bei Fibrin, und fast verschwindend bei Caseïn.

642. Schmilzt man die eiweissartigen Stoffe mit Kalihydrat, so entwickelt sich eine bedeutende Menge von Ammoniak (welchem flüchtige organische Basen beigemengt sind), Wasserstoffgas und ein flüchtiger, farbloser, krystallinischer, nach Fäces riechender Stoff. Der Rückstand enthält hierauf Valeriansäure und Buttersäure an Kali gebunden, sowie Leucin und eine andere sehr schwache Basis, Tyrosin, die man durch Auflösen in Wasser und Neutralisation mit Essigsäure ausgeschieden erhält.

Das Tyrosin, $C_{18}H_{11}NO_6$, krystallisirt in voluminösen weissen Nadeln, die beim Trocknen sich zu einer seideglänzenden papierartigen Masse zusammenziehen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in kochendem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht, indem es mit beiden selbst in Alkohol lösliche Verbindungen eingeht, die indessen leicht zersetzt werden. Löst man Tyrosin in starker Salpetersäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit aus der Lösung braungelbe Krystalle von salpetersaurem Nitrotyrosin, $C_{18}H_{10}XNO_6 . HO . NO_5$, ab. Das Nitrotyrosin verbindet sich mit Säuren und Metalloxyden zu in Krystallen darstellbaren Verbindungen. Das Tyrosin lässt sich in besonders reichlicher Menge aus Horn darstellen, wenn dieses mit mässig verdünnter Schwefelsäure eine Zeit lang gekocht und die Lösung hierauf mit Kalk neutralisirt wird.

Es findet sich im thierischen Organismus fertig gebildet. Man hat es zuerst in der Cochenille, später auch in der Leber und anderen Theilen höher organisirter Thiere gefunden.

Das Tyrosin vereinigt sich mit concentrirter Schwefelsäure zu einer gepaarten Säure, wenn man beide Stoffe mengt und auf 200° C. erhitzt. Löst man die Masse hierauf in Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so erhält man ein krystal-

linisches Barytsalz von der Zusammensetzung:

$$BaO . C_{18} H_9 NO_4 . 2 SO_3 + 2 HO,$$

nebst einem amorphen Barytsalz.

Das Tyrosin kann seiner Formel zufolge als eine gepaarte Verbindung von Glycocoll und Saligenin betrachtet werden:

$$C_{18} H_{11} NO_6 = C_4 H_5 NO_4 + C_{14} H_8 O_4 - 2 HO.$$

643. Auch bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden die eiweissartigen Stoffe zersetzt, doch sind die Producte nur zum Theil bekannt. Es entstehen nämlich neben Ammoniak mehrere schwache Basen, besonders Leucin, Tyrosin, Glycocoll (?), sowie eine braune, unkrystallinische Masse, welche man noch nicht genauer untersucht hat.

644. Durch Salpetersäure werden, wie erwähnt, die eiweissartigen Stoffe gelb gefärbt. Digerirt man sie einige Zeit mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt ein gelber Rückstand, welcher sich in Alkalien, Kalk- und Barytwasser mit rothbrauner Farbe löst. Diese Lösungen geben mit den meisten Metalllösungen amorphe Niederschläge. Man hat den gelben, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoff Xanthoproteïnsäure genannt. Er besitzt indessen eine wechselnde Zusammensetzung und ist daher nicht ein einziger Stoff. Den Analysen nach enthält er in 100 Theilen:

	Xanthoproteïnsäure		
	aus Eiweiss	aus Fibrin	aus Caseïn
Kohlenstoff	50,2	49,3	50,7
Wasserstoff	6,4	6,2	6,3
Stickstoff	14,8	14,9	14,4
Sauerstoff	27,5	28,7	27,7
Schwefel	1,1	0,9	0,9
	100,0	100,0	100,0.

645. Leitet man in die Lösungen der eiweissartigen Stoffe Chlorgas, so entstehen weisse flockige Niederschläge, welche je nach der Dauer der Einwirkung des Chlors verschiedene Zusammensetzung (von 6,6 bis 14 Proc. Chlor) besitzen. Ausser Chlor tritt indessen auch Sauerstoff, vielleicht als Wasser, ein.

In Ammoniak lösen sich diese Niederschläge leicht auf, und es entsteht Salmiak neben einem an Sauerstoff reicheren Körper, als der ursprüngliche eiweissartige Stoff war. Man hat diese nur wenig bekannten Stoffe früher Oxyproteïne genannt.

646. Durch gleichzeitige Einwirkung von Säuren und Sauerstoff (z. B. bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein, oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure) erleiden die eiweissartigen Stoffe eine weitgehende Zersetzung und liefern eine grosse Anzahl von Producten, von welchen man indessen nur die mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigenden genauer kennt. Alle eiweissartigen Stoffe liefern hierbei die nämlichen Producte, aber in verschiedenem Verhältniss gemengt.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein erhält man:

Saure Producte: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure;

Neutrale Producte: die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure (Propional), Buttersäure (Butyral) und Benzoësäure (Bittermandelöl).

Die basischen Producte, welche mit der Schwefelsäure vereinigt bleiben, kennt man nicht genauer; man weiss nur, dass neben Ammoniak flüchtige organische Basen entstehen.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali entstehen im Allgemeinen dieselben Producte, nur tritt statt der Aldehyde eine Anzahl von Nitrilen auf, wie Blausäure und Valeronitril.

Bei der Oxydation derselben, namentlich des Fibrins, mit übermangansaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur erhält man auch Harnstoff.

Bei der freiwilligen Zersetzung (Fäulniss) der eiweissartigen Stoffe, welche bei mittlerer Temperatur im feuchten Zustande sehr rach eintritt (besonders bei Gegenwart von etwas Alkali), entstehen wesentlich dieselben Producte, wie bei der Zersetzung durch Alkalien und Säuren, nämlich eine bedeutende Menge flüchtiger fetter Säuren (besonders Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure), Ammoniak und flüchtige organische Basen, Leucin und Tyrosin, ein flüchtiger krystallinischer Stoff, vom Geruch der Fäces, und amorphe, nicht genau bekannte Körper.

Emulsin, Diastase, Hefe.

647. Den eiweissartigen Stoffen ähnlich, doch in manchen Eigenschaften von ihnen abweichend, verhalten sich einige Pflan-

zenstoffe, welche durch ihre ausgezeichnete Wirkung als Fermente besonders Berücksichtigung verdienen.

Es gehört hierher namentlich das in den Mandeln vorkommende Emulsin, die Diastase, welche sich bei dem Keimen des Getreides bildet, sowie die Hefe.

648. Emulsin oder Synaptase. Dasselbe ist in den süssen und bitteren Mandeln enthalten und lässt sich aus den ersteren in folgender Weise darstellen. Die durch Pressen möglichst von Fett befreiten süssen Mandeln werden zerstossen und, in Wasser vertheilt, einige Stunden stehen gelassen, wobei das Emulsin sich löst, während die unlöslichen Theile der Mandeln als rahmartige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheiden. Man scheidet aus der klaren Lösung durch Zusatz von Essigsäure das gelöste Legumin ab, und fällt endlich durch Vermischen mit Weingeist das Emulsin aus der Lösung, welches mit Weingeist, zuletzt mit absolutem Alkohol abgewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet wird.

Man erhält so das Emulsin in Gestalt einer weissen, bröckelichen Masse, die neben dem organischen Stoff eine beträchtliche Menge phosphorsaurer Erdalkalien (20 bis 36 Proc.) enthält. Es ist nach dem Trocknen in Wasser nicht mehr vollkommen löslich, doch wird es grösstentheils davon gelöst. Die Lösung besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker, sowie Salicin in Saligenin und Zucker zu zerlegen. Das Emulsin wird durch Kochen in wässeriger Lösung nicht coagulirt, verliert aber dabei die Eigenschaft, obige Zersetzungen zu bewirken; in trocknem Zustande kann es dagegen ohne Verlust dieser Eigenschaft auf 100° C. erhitzt werden. Die Zusammensetzung des Emulsins weicht bedeutend von derjenigen der albuminartigen Körper ab; es enthält nämlich nach Abzug der Aschenbestandtheile in 100 Theilen:

Kohlenstoff	42,9
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	11,5
Sauerstoff	37,3
Schwefel	1,2
	100,0.

Das Emulsin wird weder von organischen noch von unorganischen Säuren aus seinen Lösungen gefällt, dagegen durch einfach-essigsaures Bleioxyd fast vollständig. In wässeriger Lö-

sung erleidet das Emulsin nach einigen Tagen eine vollständige Zersetzung unter Bildung einer bedeutenden Menge von Milchsäure.

649. Diastase. Mit diesem Namen hat man eine Substanz bezeichnet, welche sich bei dem Keimen der Getreidekörner bildet und besonders durch die Fähigkeit ausgezeichnet ist, Stärkmehl in Dextrin und Zucker überzuführen. Es ist noch nicht gelungen, diesen Stoff in reinem Zustande darzustellen; am besten noch auf folgende Weise. Frisch gekeimte Gerste wird zerdrückt und mit Wasser angerührt, einige Zeit digerirt, worauf man die Lösung abpresst und bis 75° C. erwärmt, bis das Albumin coagulirt und abgeschieden ist. Man versetzt nun die filtrirte Flüssigkeit mit starkem Alkohol und erhält die Diastase als flockigen farblosen Niederschlag, der gesammelt und in gelinder Wärme getrocknet wird, wobei er zu einer gummiartigen Masse sich zusammenzieht. Sie löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist, nicht in starkem Alkohol; die wässerige Lösung reagirt neutral, zersetzt sich aber bald und reagirt hierauf stark sauer. Ein Gewichtstheil dieser Diastase ist im Stande 2000 Gewichtstheile in Wasser vertheiltes Stärkmehl unter Umwandlung in Dextrin aufzulösen, was um so rascher geschieht, wenn man dabei gelinde erwärmt; die Temperatur darf dabei indessen 70 bis 75° C. nicht übersteigen, da beim Kochen die Diastase ihre Einwirkung auf Stärkmehl vollständig verliert.

650. Hefe nennt man im Allgemeinen den bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten sich abscheidenden festen Körper, der durch die Eigenschaft charakterisirt ist, die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken. Man unterscheidet gewöhnlich zweierlei Hefe, nämlich Oberhefe und Unterhefe. Erstere scheidet sich an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeiten ab, letztere sammelt sich auf dem Boden derselben an.

Wir haben schon früher angeführt, dass die Hefe eine eigenthümliche Form besitzt und können nun die Bestandtheile derselben näher beschreiben. Betrachtet man die Hefe unter dem Mikroskop, so sieht man, dass sie aus einer grossen Anzahl kleiner Bläschen besteht, die mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Dieselben besitzen meistens eine ovale Form und verschiedene Grösse, die höchstens bis 0,01 Millimeter steigt. Sie sind entweder einzeln oder zu Haufen oder Ringen vereinigt.

Die Form der Hefekügelchen ist bei der Ober- und Unterhefe nicht wesentlich verschieden, wohl aber ihre Anordnung; die

Oberhefe bildet sich besonders in Temperaturen von 18 bis 25° C., die Unterhefe zwischen 0 und 7° C. Man hat einzelne Kügelchen von Oberhefe (Fig. 35) in einem Malzauszug unter das Mikroskop gebracht und dann folgende (in den Fig. 35 bis 42 darge-

Fig. 35. Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

stellte) Veränderungen eintreten sehen. Nach einiger Zeit beobachtete man an einer Stelle des Kügelchens 1 eine Ausbauchung, die allmälig zunahm, bis das neue Kügelchen 2 (Fig. 36) zuletzt die Grösse des Kügelchens 1 erreichte. An beiden Kügelchen bildeten sich hierauf neue Auswüchse 3 (Fig. 37 und 38), die fortwährend zunahmen; in gleicher Weise zeigten sich nach Verlauf einiger Zeit an allen einzelnen Kügelchen neue Ausbauchungen 4 (Fig. 39), die allmälig die Form von Kügelchen annahmen. Nach Verlauf von 3 Tagen waren aus 9 Kügelchen 30 neue entstanden (Fig. 42), welche 6 verschiedenen Generationen angehörten. Je-

Fig. 39. Fig. 40.

des einzelne Kügelchen enthält eine klare Flüssigkeit in eine Haut eingeschlossen, so dass zwischen den verschiedenen Kügelchen keine Verbindung der Flüssigkeit stattfindet. Diese Kügelchen stellen daher eine Art von Zellen dar, die sich durch Knospen vermehren, ähnlich den Zellen der Pflanzen. Hat die Zelle ihre grösste Ausdehnung erlangt, so bilden sich im Inneren derselben kleine Körnchen, welche in der Flüssigkeit umher-

schwimmen, bis zuletzt die ganze Zelle mit kleinen Körnern gefüllt ist.

Die Unterhefe unterscheidet sich besonders dadurch von der Oberhefe, dass sie aus einer Menge einzelner Zellen von der

Fig. 41.

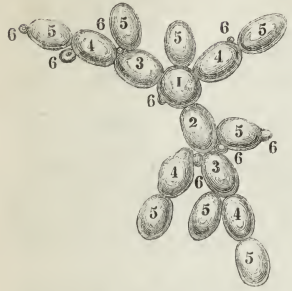
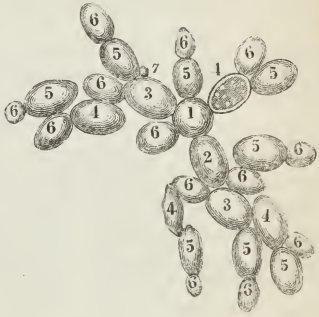


Fig. 42.



verschiedensten Grösse besteht, die unter einander keinen Zusammenhang zeigen. Vermuthlich vermehren sie sich dadurch, dass die einzelnen Zellen zerplatzen und aus jedem Körnchen des Inhalts sich eine neue Zelle bildet.

Die Oberhefe bewirkt in zuckerhaltigen Pflanzensäften eine rasche, stürmische Gährung, wobei die Gasblasen die Hefentheilchen in die Höhe heben und als Schaum oben erhalten; die Unterhefe bewirkt dagegen eine im Verhältniss langsame und länger dauernde Gährung. Die chemische Untersuchung der Hefen hat gezeigt, dass die Hülle der Zellen sowohl in den Eigenschaften als in der Zusammensetzung mit der Cellulose übereinkommt, während der Inhalt wesentlich durch eine albuminartige Substanz gebildet wird. Behandelt man nämlich Hefe mit verdünnter Kalilauge, so trennt sich die Haut der Zellen, und der Inhalt derselben löst sich in der Kalilauge auf, woraus durch Zusatz von Essigsäure weisse Flocken gefällt werden, die nach dem Trocknen gelb, spröde und hornartig sind. Ihre Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	55,1
Wasserstoff	7,5
Stickstoff	14,0
Sauerstoff }	23,4
Schwefel }	
	100,0.

Man hat auch die ganze Hefe (das Gemenge von Cellulose und albuminartigem Stoff) der Analyse unterworfen und dafür folgende Zusammensetzung gefunden:

	Oberhefe.	Unterhefe.
Kohlenstoff	49,4	47,6
Wasserstoff	6,7	6,3
Stickstoff	12,4	9,8
Sauerstoff, Schwefel	31,5	36,3
	100,0.	100,0.

Ausserdem enthält die Hefe Aschenbestandtheile, besonders phosphorsaure Alkalien und Erdalkalien. Die Hefe erleidet bei der Gährung des Zuckers gleichfalls eine Zersetzung; ihr Gehalt an Stickstoff vermindert sich dabei fortwährend und verschwindet zuletzt, indem Ammoniak austritt.

Die Hefe hat eine ausgedehnte Anwendung in den Gewerben, besonders der Bierbrauerei, Branntweinbrennerei, Bäckerei. Beim Aufbewahren in gewöhnlicher Temperatur verliert sie sehr rasch ihre Wirkung; möglichst von Flüssigkeiten befreit (Presshefe) und in niederer Temperatur aufbewahrt, behält sie ihre Wirkung zwei bis drei Wochen lang unverändert. Durch Kochen verliert sie die Fähigkeit, Gährung zu erregen, und erlangt sie erst nach mehreren Stunden wieder, doch in sehr vermindertem Grade. Bei längerem Stehen mit Wasser geht die Hefe wie die eiweissartigen Stoffe in stinkende Fäulniss über und bildet dabei ähnliche Producte wie letztere.

Isolirt stehende Thierstoffe.

Cerebrinsäure.

651. In dem Gehirn hat man eine krystallisirbare Substanz (neben Fetten, Cholesterin, Glycerin-Phosphorsäure und eiweissartigen Stoffen) gefunden, die den Säuren der Galle in manchen Beziehungen ähnlich ist. Sie ist indessen noch nicht in ganz reinem Zustande dargestellt worden, so dass man ihre Eigenschaften nicht genau kennt. Man hat sie auf folgende Weise dargestellt. Zerschnittenes Gehirn wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die dadurch von Wasser befreite und hart gewordene Masse ausgepresst und mit Aether behandelt. Der ätheri-

sche Auszug hinterlässt beim Verdampfen im Wasserbad eine klebrige Masse, aus der man durch kalten Aether wenig Cerebrinsäure, hauptsächlich andere Stoffe auszieht, während der Rückstand die Hauptmenge der Cerebrinsäure in Verbindung mit Basen enthält. Man kocht den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus, woraus beim Erkalten die Cerebrinsäure krystallisirt.

Sie stellt kleine krystallinische Körner dar, die in Alkohol und in Aether in der Wärme löslich sind, in der Kälte aber nur sehr wenig sich lösen. In kochendem Wasser quillt sie wie Stärkmehl auf, ohne sich zu lösen. Beim Erhitzen schmilzt sie wie es scheint unter Zersetzung. Sie verbindet sich mit den Basen zu unkrystallisirbaren Salzen; übergiesst man die Säure mit Kali- oder Natronlauge, so findet die Verbindung statt, ohne dass sich die Säure löst. In alkoholischer Lösung mit Kalihydrat zusammengebracht, schlägt sich das Kalisalz als farblose amorphe Masse nieder. Die Analyse der Cerebrinsäure ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	66,7
Wasserstoff	10,6
Stickstoff	2,3
Sauerstoff	19,5
Phosphor (?)	0,9
	100,0.

Der geringe Phosphorgehalt macht es wahrscheinlich, dass die untersuchte Cerebrinsäure noch etwas Glycerin-Phosphorsäure beigemengt enthielt.

Horn, Haare, Epidermis.

652. Das Horn, die Haare, Wolle, Epidermis, Federn, Nägel, Hufe und ähnliche thierische Gebilde kommen einander in ihrem chemischen Verhalten sehr nahe. Sie sind sämmtlich aus verschiedenen Formelementen zusammengesetzt, die man noch nicht zu trennen vermochte. In Alkalien lösen sie sich beim Kochen unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak, und auf Zusatz von Essigsäure schlagen sich weisse Flocken nieder, während Schwefelwasserstoff entweicht.

Durch Behandlung mit kochendem Wasser kann man nur sehr wenig aus diesen Thierstoffen auflösen, aber das bei einem Druck von 8 Atmosphären stark erhitzte Wasser löst einen gros-

sen Theil derselben auf (die Haare fast ganz). Die Lösung gelatinirt nicht beim Erkalten; sie riecht stark nach Schwefelwasserstoff und wird durch Bleiessig, Chlor, Gerbsäure und concentrirte Säuren gefällt.

Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist den Analysen zufolge (nach Abzug der Aschenbestandtheile):

	Haare.	Horn.	Nägel.	Wolle.
Kohlenstoff	49,8	50,7	50,2	49,8
Wasserstoff	6,4	6,7	6,8	7,0
Stickstoff	17,1	17,3	16,9	17,7
Sauerstoff } Schwefel	26,7	25,3	26,1	25,5
	100,0.	100,0.	100,0.	100,0.

Der Schwefelgehalt der Haare wurde im Mittel zu 5,0 Proc., der des Horns zu 3,4 Proc. gefunden.

Chitin.

653. Das Chitin findet sich in den Flügeldecken der Käfer, sowie als Bedeckung anderer Thiere niederer Classen. Da es in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren selbst beim Sieden unlöslich ist, so gewinnt man es rein aus den Thierstoffen, in welchen es vorhanden ist (zweckmässig aus den Flügeldecken der Maikäfer), indem man dieselben mit den erwähnten Lösungsmitteln, zuletzt noch mit Alkohol und Aether behandelt. Es hinterbleibt hierbei von der Structur des angewendeten Materials. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es ohne Färbung auf. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung des Chitins:

Kohlenstoff	46,7
Wasserstoff	6,6
Stickstoff	6,5
Sauerstoff	40,2
	100,0.

Schleimstoff.

654. Die auf den Schleimhäuten sich abscheidende halbflüssige Masse, der sogenannte thierische Schleim, ist in ihren Eigenschaften ziemlich verschieden, je nach der Natur und dem Zustande der Schleimhäute; stets enthält sie in einer dicken Flüs-

sigkeit vertheilte feste Theile, namentlich Epithelien. In seltenen Fällen gelang es, durch Filtration den flüssigen Theil des Schleims von den festen Körpern zu trennen; man fand dann, dass die Flüssigkeit beim Kochen nicht gerann, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Der Niederschlag war in Wasser wieder löslich. Auch Essigsäure fällte klebrige Flocken, die in einem Ueberschuss von Essigsäure nicht löslich waren. Mineralsäuren gaben gleichfalls Niederschläge, die in überschüssigen Säuren leicht löslich waren. Gerbsäure und basisch essigsaures Bleioxyd fällten die Lösung stark; neutrales essigsaures Bleioxyd, Alaun und Sublimat gaben nur geringe Trübung. Die Analyse des Schleims ergab die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	52,1
Wasserstoff	7,0
Stickstoff	12,5
Sauerstoff	28,4
	100,0.

Alphabetisches Register.

A.

Acetamid 344.
— salpetersaures 344.
Acetanilid 345.
Acetin 254.
Aceton 112.
— fünffach gechlortes 113.
Acetonitril 196.
Acetylchlorid 110.
Acetylchlorür 227.
Acetylmercaptan 109.
Acetyloxychlorid 110.
Acetylsäure 101.
Aconitsäure 162. 174.
Acrol 128.
Acroleïn 129. 243.
Acronsäure 128. 243.
Acryljodür 244.
Acryloxyd, oxalsaures 244.
Acrylsäure 128.
Adipinsäure 156.
Aepfelsäure 161.
Aepfelsäure-Salze 161.
Aesculetin 396.
Aesculin 396.
Aethal 240.
Aether 204.
— anaestheticus 223.
Aetherarten, zusammengesetzte 187.
Aetherin 214.
Aetherol 214.
Aetherphosphorsäure 215.
Aethersäuren 189.
Aethersalicylsäure 216.
Aetherschweflige Säure 214.
Aetherschwefelsäure 205. 212.
Aethersulfokohlensäure 216.
Aetherweinsäure 216.
Aethionsäure 228. 229.
Aethyl 207.
Aethylacetamid 344.
Aethylalkohol 201.
Aethylamin 290.
Aethylamin, chlorwasserstoffsaures 290.
— kohlensaures 290.
— salpetersaures 290.
— schwefelsaures 290.
Aethylaminplatinchlorür 290.
Aethylamyl 235.
Aethylanilin 302.
Aethylanilin, jodwasserstoffsaures 302.
Aethylbromür 218.
Aethylbrucin 320.
Aethylbrucinjodid 320.
Aethylbutyl 232.
Aethylcarbaminsäure 354.
Aethylchininjodid 317.
Aethylchinolinjodid 308.
Aethylchlorür 217.
Aethylcodeïn 313.
Aethylconiin 308.
Aethylcyanamid 343.

Aethylcyanür 219.
Aethyldiacetamid 345.
Aethyldithionsäure 214.
Aethyljodür 218.
Aethylkakodyl 261.
Aethylmethyläther 206.
Aethylmorphin 313.
Aethylmorphinjodid 313.
Aethylnicotin 309.
Aethylnitranilin 303.
Aethyloxyd 304.
— ameisensaures 209.
— benzoësaures 211.
— borsaures 209.
— buttersaures 210.
— citronensaures 212.
— cyansaures 212.
— cyanursaures 212.
— essigsaures 210.
— kieselsaures 209.
— kohlensaures 208.
— margarinsaures 210.
— milchsaures 211.
— oxalsaures 211.
— phosphorsaures 215.
— salicylsaures 216.
— salpeterigsaures 208.
— salpetersaures 208.
— schwefelsaures 209.
— weinsaures 211.
Aethyloxydhydrat 201.
Aethyloxyd-Kali 204.
— -Schwefelsäure 212.
— -Weinsäure 216.
— -Zinkoxyd 277.
Aethylpicolin 296.
Aethylpicolinjodür 296.
Aethylpiperidin 323.
Aethylstrychnin 320.
Aethylwasserstoff 207.
Alanin 326.
Albumin 484.
— der Eier 484.
— des Blutes 485.
— des Eigelbes 486.
Aldehyd 108. 183.
Aldehydammoniak 108.
— schwefligsaures 109.
Alkaloïde 279.
Alkargen 265.
Alkarsin 264.
Alkoholate 203.
Alkohole 183.
Alkoholgährung 201.
Alkoholometer 203.
Allantoïn 469.
Alloxan 466.
Alloxansäure 466.
Alloxantin 468.
Allyl 244.
Alläther 243.
Allylalkohol 242.
Allylbromür 243.
Allylchlorür 243.
Allyljodür 243. 244.
Allyloxyd 243. 245.
— -Kali 243.
— oxalsaures 243. 244.
— -Silberoxyd, salpetersaures 245.
Allylschwefelsäure 243.
Allylsulfocyanür 244.
Allylsulfür 244.
Aloïn 426.
Alphaorsellsäure 402.
Amalinsäure 322.
Amarin 311.
Ameisenöl, künstliches 451.
Ameisensäure 99.
Ameisensäure-Aethyläther 209.
Ameisensäure-Methyläther 193.
Ameisensäurehydrat 100.
Ameisensäure Salze 100.
Amidbasen 283. 287.
Amide 341.
— einbasischer Säuren 343.
— neutrale 340.
— secundäre 340.
— tertiäre 340.
Amidobenzoësäure 136.
Amidochrysamminsäure 327.
Amidsäuren 341. 351.
Aminsäuren 351.
Ammelid 94. 310.
Ammelin 310. 324.
Ammoniak, äpfelsaures 161.
— ameisensaures 100.

Ammoniak, cyansaures 88.
— dialursaures 468.
— isäthionsaures 229.
— oxalsaures 467,
— wasserfreies kohlensaures 353.
— thionursaures 467.
Ammoniumbasen 284. 293.
Ammoniumoxyd, harnsaures 467.
Amygdalin 137.
Amygdalinsäure 397.
Amyl 234.
Amyläther 234.
Amyläthyläther 234.
Amyläthylanilin 303.
Amylalkohol 233.
Amylamin 291.
— chlorwasserstoffsaures 291.
Amylanilin 303.
Amylcyanür 237.
Amyldithionsäure 236.
Amylchlorür 237.
Amylen 234. 238.
Amyljodür 237.
Amylmercaptan 238.
Amyloïd 378.
Amyloxyd 234.
— essigsaures 235.
— oxalsaures 236.
— salpeterigsaures 235.
— salpetersaures 235.
— valeriansaures 236.
Amyloxydhydrat 233.
Amyloxyd-Oxalsäure 236.
— -Schwefelsäure 236.
— -Schweflige Säure 236.
— -Sulfokohlensäure 237.
Amylstrychnin 320.
Amylum 371.
Amylurethan 354.
Amylwasserstoff 235.
Amyrin 459.
Analyse, organische 4.
Angelicaalkohol 425. 450.
Angelicasäure 129.
— wasserfreie 130.
Anhydride 66.
Anilin 297.
— chlorwasserstoffsaures 298.
— oxalsaures 298.
Anilin, phosphorsaures 298.
— schwefelsaures 298.
Anilinharnstoff 336.
Anilsäure 153. 417.
Anilinsalze 298.
Animeharz 459.
Anisidin 349.
Anisol 154.
Anisöl 448.
Anisstearopten 448.
Anisylige Säure 153. 448.
Anisylsäure 254. 448.
Anthranilsäure 421.
Antiarin 425.
Antimonbiamyl 273.
Antimonoxyd-Kali, weinsaures 165.
Antimonteträthyl 272.
Antimonteträthyloxyd 272.
Antimontetramethyl 269.
Antimontetramethyljodür 269.
Antimontetramethyloxydhydrat 269.
Antimontetramethyloxyd, salpetersaures 270.
Antimontriäthyl 271.
Antimontriäthyljodür 272.
Antimontriäthyloxyd 272.
— salpetersaures 272.
Antimontriamyl 273.
Antimontrimethyl 269.
Antiweinsäure 156.
Apiin 428.
Apoglucinsäure 369.
Arabin 376.
Arachinsäure 127.
Arsenäthyl 261.
Arsenäthylium 262.
Arsenbiäthyl 261.
Arsenbiäthylsäure 262.
Arsenbimethyl 263.
Arsenmethylium 268.
Arsenmethyläthyliumjodür 268.
Arsenteträthyl 262.
Arsentetramethyl 268.
Arsentetramethyljodür 268.
Arsentetramethyloxydhydrat 268.
Arsentriäthyl 261.
Arsentriäthyljodür 262.
Arsentriäthylsulfid 262.

Arsentriäthyloxyd 262.
Asa foetida 460.
Asparagin 349.
— oxalsaures 350.
— -Kupferoxyd 350.
Asparaginsäure 356.
— chlorwasserstoffsaure 356.
Asphalt 463.
Assamar 365.
Athamantin 424.
Atropin 321.
Azobenzoïlid 359.

B.

Baldriansäure 117.
Baldriansaure Salze 118.
Balsame 453.
Baryt, alloxansaurer 467.
— ätherphosphorsaurer 215.
— äthionsaurer 229.
— baldriansaurer 118.
— benzoëschwefelsaurer 180.
— buttersaurer 116.
— caprinsaurer 121.
— glucinsaurer 369.
— glycerinphosphorsaurer 253.
— mesoxalsaurer 469.
— oxalsaurer 157.
— propionsaurer 114.
Basen, organische 279.
— sauerstoff- und schwefelfreie 286.
— sauerstoffhaltige 311.
— schwefelhaltige 336.
Bassinsäure 126.
Bassoragummi 376.
Bassorin 376.
Baumöl 259.
Behensäure 127.
Beizen 401.
Benzamid 345.
Benzaminsäure 136.
Benzanilid 346.
Benzil 139.
Benzilsäure 139.
Benzin 142.
Benzoëalkohol 247.
Benzoëessigsäure 137.
Benzoëharz 464.
Benzoëmilchsäure 181.
Benzoësäure 134.
Benzoësäure-Aethyläther 210.
Benzoësäure-Anhydrid 136.
— -Benzäther 248.
Benzoësäurereihe 134.
— Substitutionsproducte 135.
— wasserfreie 136.
Benzoëschwefelsäure 179.
Benzoglycolsäure 182.
Benzohelicin 393.
Benzoïn 139.
Benzoïnamid 360.
Benzol 142.
Benzon 141.
Benzonitryl 145.
Benzophenid 142.
Benzophenon 141.
Benzoyl 134.
— Verwandlungen 141.
Benzoyloxydhydrat 106.
Benzoylbromid 140.
Benzoylchlorid 139.
Benzoylcyanid 140.
Benzoyljodid 140.
Benzoylsalicylamsäure 355.
Benzoylsalicylimid 355.
Benzylalkohol 247.
Benzylchlorür 249.
Benzylcyanid 249.
Benzyloxyd, benzoësaures 248.
— essigsaures 248.
Benzylwasserstoff 249.
Berberin 322.
Bergamottöl 436.
Berlinerblau 82.
Bernstein 462.
Bernsteinbitumen 462.
Bernsteinsäure 69. 158.
— wasserfreie 158.
Bernsteinschwefelsäure 180.
Betaorcin 406.
Betaorsellsäure 403.
Bezoar 389.
Biätherphosphorsäure 215.
Biäthylamin 291.
Biäthylanilin 303.
— chlorwasserstoffsaures 303.

Biamylamin 292.
Bibromanilin 300.
Bibromisatin 418.
Bibromphenylsäure 144.
Bichloräther 221.
Bichloranilin 299.
Bichlorbuttersäure 116.
Bichloressigäther 223.
Bichlorisatin 299. 418.
Bichlorisatinsäure 418
Bichlormethyläther 199.
Bichlorphenylsäure 144.
Bienenwachs 242.
Bijodmethylamin 289.
Bilifulvin 478.
Biliphäin 478.
Biliverdin 478.
Binitranisol 155.
Binitrobenzol 143.
Binitronaphtalin 440.
Binitrophenylsäure 144.
Binitrotoluol 249.
Bittermandelöl 137. 452.
Bitterstoffe 424.
Bitumen 463.
Biuret 333.
Blattgrün 422.
Blausäure 74.
Bleiessig 105.
Bleioxyd, ätherphosphorsaures 216.
— ameisensaures 101.
— amyldithionsaures 237.
— biätherphosphorsaures 215.
— chlorsaures 471.
— essigsaures 104.
— propionsaures 114.
— thionursaures 467.
Blutfarbstoff 489.
Blutfaserstoff 490.
Blutkuchen 490.
Blutkügelchen 486.
Boraxweinstein 165.
Borneen 447.
Borneocamphor 447.
Brechweinstein 165.
Brenzcatechin 390.
Brenzgallussäure 389.
Brenzkomensäure 176.
Brenzmorinsäure 390.
Brenzölsäure 132. 160.
Brenzschleimsäure 178.
Brenztraubensäure 167.
Brenzweinsäure 159.
— wasserfreie 159.
Brom, Nachweisung 7.
— quantitat. Bestimmung 18.
Bromäthyl 218.
Bromal 110.
Bromanilin 300.
Bromanisylsäure 154.
Bromisatin 418.
Bromisatyd 418.
Brommethyl 196.
Bromoform 200.
Bromphenylsäure 144.
Brompropylen 231.
Bromsalicylige Säure 152.
Bromstannäthyl 274.
Bromstibmethylium 270.
Bromtelluräthyl 276.
Brucin 320.
Buttersäure 115.
— Aethyläther 210.
— wasserfreie 116.
Buttersaure Salze 116.
Butinsäure 127.
Butyl 119. 232.
Butylätherschwefelsäure 232.
Butylalkohol 231.
Butylamyl 235.
Butylen 119. 232.
Butyljodür 232.
Butyloxydhydrat 231.
Butyral 116.
Butyralammoniak 117.
Butyramid 345.
Butyron 117.
Butyrylchlorid 117.

C.

Caffeïn 321.
Camphene 431.
Camphilen 434.
Campholen 446.
Campholsäure 446.
Camphor 434.

Camphorarten 431.
Camphor, gemeiner 445.
— japanischer 445.
— links drehender 447.
Camphoröl 447.
Camphorsäure 447.
Camphorsäureanhydrid 447.
Cantharidin 425.
Caprinsäure 121.
Capronalkohol 238.
Capronitryl 237.
Capronsäure 121.
Caproyl 120. 239.
Caprylalkohol 239.
Caprylon 121.
Caprylsäure 121.
Caramel 365. 367.
Carbamid 347.
Carbaminsäure 353.
— -Aethyläther 354.
— -Amyläther 354.
— -Methyläther 354.
Carbanilsäure 353.
Carbolsäure 143.
Carbolschwefelsäure 181.
Carbothialdin 337.
Carbylsulfat 228.
Carminsäure 412.
Carthamin 412.
Caseïn 484. 493.
Catechin 391.
Catechu 391.
Catechugerbsäure 391.
Catechusäure 391.
Cellulose 377.
Cerebrinsäure 506.
Cerin 242.
Cerotin 127.
Cerotinsäure 127.
Cerotylalkohol 241.
Cetin 241.
Cetrarsäure 406.
Cetyläther 240.
— -Schwefelsäure 240.
Cetylalkohol 239.
Cetyloxyd 240.
— palmitinsaures 240.
— margarinsaures 240.
Cetyloxydhydrat 239.
Cetyloxydnatron 240.
Chinagerbsäure 391.
Chinasäure 171.
Chinicin 317.
Chinidin 318.
Chinin 316.
— chlorwasserstoffsaures 317.
— schwefelsaures 316.
Chinoïdin 317.
Chinolin 308.
Chinon 172.
Chitin 508.
Chlor, Nachweisung 7.
— quantit. Bestimmung 18.
Chloracetyl 110.
Chloracetylsäure 107.
Chloräthyl 217. 221.
Chloral 109. 224.
Chloraldehyd 111.
Chloranil 172.
Chloranilin 299.
— chlorwasserstoffsaures 299.
Chloranisylsäure 154.
Chlorbenzoësäure 135.
Chlorbenzoyl 139.
Chlorcyan 85.
— festes 85.
— flüssiges 85.
Chloressigsäure 107.
Chlorhelicin 393.
Chlorhydrin 254.
Chlorhydrargyräthyl 277.
Chlorisatin 299.
Chlorisatyd 418.
Chlorkakodyl, basisches 265.
— dreifach 266.
— dreifach chlorkakodylsaures 266.
— einfach 265.
Chlorkohlenstoff 168.
Chlormethyl 196.
Chlornaphtalin 440.
Chlornaphtalinsäure 442.
Chlorobibromanilin 300.
Chloroform 200.
Chlorophyll 422.
Chloroxenaphtose 442.
Chlorsalicylige Säure 152. 393.
Chlorstannäthyl 274.
Chlorstibmethylium 270.

Chlortelluräthyl 275.
Cholacrol 476.
Cholalsäure 472.
Cholansäure 369.
Choleïnsäure 471. 473.
Cholesterilin 477.
Cholesterin 477.
Cholesterinsäure 476.
Cholestrophan 322.
Choloïdansäure 476.
Choloïdinsäure 472.
Cholonsäure 471.
Cholsäure 471.
Chondrin 481.
Chromogene 400.
Chrysamminamid 426.
Chrysamminsäure 426.
Chrysanilsäure 421.
Chrysen 444.
Chrysophansäure 407.
Cinchonicin 318.
Cinchonin 318.
Cinnameïn 249. 456.
Cinnamol 150. 457.
Cinnamyl 148.
Cinnamyloxydhydrat 111.
Cinnamylwasserstoff 149.
Citraconsäure 175.
— -Anhydrit 175.
Citramid 350.
Citranilid 350.
Citranilsäure 355.
Citren 436.
Citril 436.
Citronenöl 436.
Citronensäure 173.
Citronensäure-Aethyläther 212.
Citronensäure-Methyläther 194.
Citronil 436.
Cochenille 412.
Codeïn 313.
Collodium 379.
Colophen 435.
Colophonium 454.
Columbin 427.
Couiin 307.
Convolvulin 397.
Convolvulinöl 398.
Convolvulinölsäure 398.
Convolvulinsäure 398.
Copaïvabalsam 456.
Copaïvaharz 456.
Copaïvaöl 436.
Copaïvasäure 456.
Copal 458.
Cotarnin 315.
Cryptidin 308.
Cumarin 448.
Cumarsäure 449.
Cumidin 306.
Cuminalkohol 247.
Cuminol 147. 449. 450.
Cuminsäure 146.
Cumol 147. 449.
Cumonyl 147.
Cumyl 146.
Cumylwasserstoff 146.
Cumylchlorür 147.
Cyamelid 87.
Cyamelursäure 94.
Cyan 72.
— -Verbindungen 74.
Cyanäthin 309.
Cyanäthyl 219.
Cyanäthylanilin 303.
Cyanamid 343.
Cyanammonium 78.
Cyananilid 304.
Cyananilin 301.
— chlorwasserstoffsaures 302.
— salpetersaures 302.
Cyaneisen, anderthalbfach 80.
— einfach 80.
Cyaneisenkalium, anderthalbfach 82.
— einfach 81.
Cyaneisenmetalle 80.
Cyangold 79.
Cyankalium 77.
Cyanmetalle, einfache 77.
— gepaarte 80.
Cyanmethyl 196.
Cyannickel 78.
Cyanquecksilber 78.
Cyansäure 86.
Cyansäure-Aethyläther 212.
Cyansäure-Methyläther 194.
Cyansaure Salze 86.
Cyansilber 79.

Cyansilber-Kalium 79.
Cyanstibmethylium 270.
Cyanursäure 88.
Cyanursäure-Aethyläther 212.
Cyanursäure-Methyläther 194.
Cyanwasserstoffsäure 74.
Cymidin 306.
Cymol 146. 450.
Cystin 337.

D.

Dadyl 434.
Dampfdichte, Bestimmung derselben 24.
Daturin 321.
Dextrin 374. 377.
Diäthylconiin 308.
Diäthylcyanamid 343.
Diäthyloxamid 348.
Diäthylpiperidin 323.
Diacetamid 344.
Diacetin 254.
Diallylharnstoff 335.
Dialursäure 468.
Diamide 340.
Diastase 503.
Dibutyrin 254.
Dichloräthylamin 290.
Dichlorhydrin 254.
Dichlornaphtalin 440.
Dimargarin 255.
Dimethyloxamid 348.
Dinitroäthylsäure 278.
Dinitrobenzoësäure 136.
Dinitrocymol 450.
Diolein 256.
Dipalmitin 255.
Diphenylcarbamid 347
Diphenylharnstoff 336.
Diphenyloxamid 348.
Distearin 255.
Döglingsäure 132
Doppelsäuren 178.
Dulcit 383.
Dulcose 383.
Dyslysin 472.

E.

Eisessig 103.
Eisenoxyd, essigsaures 104.
Eiweiss 484.
Eiweissartige Stoffe 482.
— Zersetzung 498.
— Pflanzenstoffe 496.
Eläoptene 431.
Elaïdin 256.
Elaïdinsäure 131.
Elaldehyd 109.
Elayl 225.
Elementaranalyse, organische 4.
Elemiharz 458. 459.
Elemiöl 458. 459.
Ellagsäure 389.
Emulsin 502.
Epichlorhydrin 254.
Epidermis 507.
Erucasäure 132.
Erythrinäther 403.
Erythrinsäure 403.
Erythroglucin 404.
Esdragonöl 448.
Essigäther 210.
Essigsäure 101.
— -Aethyläther 210.
— -Allyläther 244.
— -Amyläther 235.
— -Benzäther 248.
— -Methyläther 193.
— Substitutionsproducte 107.
— wasserfreie 106.
Essigsäureanhydrid 106.
Essigsäurehydrat 103.
Essigsaure Salze 103.
Essigschwefelsäure 179.
Eucolin 381.
Euxanthin 411.
Euxanthon 411.
Everninsäure 404.
— -Aethyläther 404.
Evernsäure 404.

F.

Farbstoffe 400.
— substantive 401.

Fäulniss 61.
Fenchelöl 448.
Ferment 201.
Fermentöle 445.
Ferridcyan 72.
Ferridcyankalium 82.
Ferridcyanwasserstoffsäure 83.
Ferrocyan 72.
Ferrocyankalium 81.
Ferrocyanwasserstoffsäure 81.
Fette 257.
Fette Säuren 96.
— feste 122.
— flüssige 98.
Fettsäure 132. 160.
Fibrin 484.
— des Blutes 490.
Flavin 336.
Flechtenstoffe 401.
Fleischfibrin 492.
Fleischmilchsäure 170.
Florentiner Flaschen 430.
Formel, Ermittelung derselben 18.
— empirische und rationelle 28.
Formylchlorid 200.
Formylsäure 99.
Fruchtzucker 369.
Fucusol 452.
Fulminursäure 90.
Fumarsäure 162.
Furfuramid 451.
Furfurin 323.
Furfurol 451.
Fuselöl 233.

G.

Gährung 61.
— geistige 201. 369.
— schleimige 369.
Galbanum 460.
Galipot 455.
Galläpfel 386.
— -Gerbsäure 386.
Gallenfarbstoffe 478.
Gallenfett 477
Gallensteine 477.
Gallenstoffe 470.
Gallhuminsäure 389.
Gallussäure 388.
Garancin 409.
Gaultheriaöl 154.
Gentianin 410.
Gerbsäuren 385.
Gerbstoffe 385.
Gerstenzucker 365.
Gliadin 497.
Globulin 486.
Glucinsäure 368.
Glucose 369.
Glucoside 368. 385.
Glutin 479.
Glyceride 251. 254.
Glycerin 251.
Glycerin-Phosphorsäure 253.
— -Schwefelsäure 253.
Glyceryl 252.
Glycocholsäure 471. 473.
Glycocoll 325. 480.
— -Kupferoxyd 325.
— salpeters. Kali 326.
— salpeters. Silberoxyd 326.
— schwefelsaures 325.
— -Silberoxyd 325.
Glycollid 168
Glycolsäure 168.
Glycyrrhizin 428.
Grün, Schweinfurter 106
Grünspan 105.
Guajacharz 458.
Guajacsäure 458.
Gummi 375. 453.
— arabicum 376. 460.
— elasticum 460.
Gummigutt 460.
Gummilack 459.
Gutta Percha 460. 461.

H.

Haare 507.
Hanföl 260.
Hämateïn 410.
— Ammoniak 410.
Hämatin 489.
Hämatoïdin 490.

Hämatokrystallin 488.
Hämatoxylin 410.
Harnsäure 464.
— Verwandlungen 466.
Harnstoff 330.
— Chlornatrium 331.
— oxalsaurer 331.
— Quecksilberoxyd 331.
— salpetersaurer 331.
— salpeters. Silberoxyd 331.
— Silberoxyd 331.
Harnstoffe, zusammengesetzte 333.
Hartharze 453.
Harz, weisses 455.
Harze 453.
— fossile 461.
Harzseifen 454.
Hefe 201. 503.
Helicin 393.
Hemipinsäure 315.
Hexyl 239.
Hexylalkohol 238.
Hippursäure 357.
Holzessig 102.
Holzgeist 191.
Homolactinsäure 169.
Homologe Reihen 41.
Honigsteinsäure 160.
Horn 507.
Hydramide 359.
Hydrarsin 266.
Hydrobenzamid 359.
Hydrochinon 172.
— grünes 172.
Hydrochrysamid 427.
Hydrosalicylamid 360.
Hyocholalsäure 475.
Hyocholeïnsäure 475.
Hyocholsäure 474.
Hypogäasäure 130.

I.

Idrialin 462.
Imasatin 420.
Imesatin 419.
Imidbasen 283. 291.
Imide 341.
Imperatorin 425.
Indican 413.
Indigblau 414.
— Schwefelsäure 415.
— Unterschwefelsäure 416.
Indigbraun 414.
Indigcarmin 416.
Indigküpe 417.
Indigleim 414.
Indigo 413.
Indigoschwefelsäure 415.
Indigroth 414.
Indigsäure 153.
Indigweiss 416.
Indin 418.
Inosinsäure 493.
Inosit 380.
Insolinsäure 147.
Inulin 375.
Ipomsäure 160. 398. 399.
Isäthionsäure 229.
Isamid 420.
Isamsäure 419.
Isatimid 420.
Isatin 417.
Isatinamid 419.
Isatinaminsäure 419.
Isatinsäure 417.
Isatyd 418.
Isocyansäure 90.
Isomere Körper 39.
Itakonsäure 175.

J.

Jalappin 398.
Jalappinsäure 398.
Jalappinol 399.
Jalappinolsäure 399.
Jod, Nachweisung 7.
— quantitative Bestimmung 18.
Jodäthyl 218.
Jodäthylnicotin 309.
Jodanilin 300.
— chlorwasserstoffsaures 300.
Jodcetyl 240.
Jodmethyl 196.
Jodoform 200.

Jodpropylen 231.
Jodstannäthyl 273.
Jodstibäthylium 272.
Jodstibmethylium 269.
Jodtelluräthyl 276.

K.

Käseoxyd 326.
Käsestoff 493.
Kaffeegerbsäure 391.
Kakodyl 263.
Kakodylchlorür 265.
Kakodyloxyd 264.
— kakodylsaures 266.
— schwefelsaures 265.
Kakodylsäure 265.
Kakotelin 320.
Kali, ätherschwefelsaures 213.
— äthionsaures 229.
— chrysaminsaures 426.
— citronensaures 173.
— cyamelursaures 94.
— cyansaures 87.
— essigsaures 103.
— fulminursaures 91.
— harnsaures 465.
— indigblauschwefelsaures 416.
— isatinschwefligsaures 419.
— kakodylsaures 266.
— nitrocholsaures 476.
— oxalsaures 157.
— phönizinschwefelsaures 415.
— picrinsaures 145.
— weinsaures 164.
— xanthogensaures 217.
Kaliapparat, Liebig'scher 10.
Kalk, ätherschwefelsaurer 213.
— benzoglycolsaurer 182.
— citronensaurer 174.
— fleischmilchsaurer 170.
— glycerinphosphorsaurer 253.
— glycerinschwefelsaurer 253.
— milchsaurer 170.
— morinsaurer 390.
— oxalsaurer 157.
— weinsaurer 165.
Kautschin 407.
Kautschuk 460.
— vulkanisirter 461.
Kautschuköl 461.
Ketone 97.
Kieselsäure-Aethyläther 209.
Kino 391.
Kinogerbsäure 391.
Kirschgummi 376.
Kleber 497.
Kleesäure 156.
Kleister 373.
Knallquecksilber, Howard's 89.
Knallsäure 88.
Knoblauchöl 244. 452.
Knochenleim 479.
Knorpelleim 481.
Körnerlack 469.
Kobaltidcyan 72.
Kobaltidcyankalium 83.
Kohlenhydrate 364.
Kohlensäure-Aethyläther 208.
Kohlenstoff, qualitat. Bestimmung 5.
— quantitative Bestimmung 7.
Kohlenwasserstoffe 431.
Komensäure 176.
Korksäure 159.
Krapp 407.
Krapplack 408.
— -Farbstoff 407.
Kreatin 327.
— salpetersaures 328.
Kreatinin 328.
— -Chlorzink 328.
Kreosot 143.
Krystallin, 297. 486.
Kupferoxyd, essigsaures 105.
— -Kalk, essigsaurer 105
Kupferoxydul, xanthogensaures 217.
Kyanol 297.

L.

Lack 400.
Lackmus 405.
Lactamid 349.
Lactaminsäure 356.
Lactid 170.
Lactin 370.

Lactocaramel 370.
Lactose 371.
Laurostearinsäure 124.
Lecanoräther 403.
Lecanorsäure 402.
Leder 480.
Legumin 497.
Leimgebende Stoffe 479.
Leinöl 259.
Leiocome 377.
Lepidin 308.
Leucin 326. 480.
Leucinsäure 168. 327.
Leucolin 308.
Lichenin 375.
Lithofellinsäure 475.
Lizarinsäure 408.
Lutidin 296.

M.

Magnesia, oxalsaure 157.
Malamid 349.
Maleïnsäure 162.
— -Anhydrid 162.
Mandelöl 259.
Mandelsäure 397.
Manna 381.
Mannazucker 381.
Mannit 381.
— -Bleioxyd 382.
— -Schwefelsäure 382.
Mannitan 382.
Margaramid 345.
Margarin 255.
Margarinsäure 124.
— -Aethyläther 210.
Mastix 459.
Meconin 315.
Mekonsäure 176.
Melamin 310.
— oxalsaures 310.
Melanilin 304.
— chlorwasserstoffsaures 305.
— salpetersaures 305.
Melansäure 152.
Melissinsäure 127.
Melissylalkohol 241.
Melitose 381.
Mellan 72. 94.
Mellangallussäure 389.
Mellithsäure 160.
Mellon 94.
Mellonkalium 93.
Mellonsilber 94.
Mellonüre 93.
Mellonverbindungen 93.
Mellonwasserstoffsäure 94.
Mercaptan 219.
Mesaconsäure 175.
Mesitylol 113.
Mesityloxyd 113.
Mesoxalsäure 469.
Metaceton 113. 366.
Metacetonsäure 113.
Metacinnameïn 456.
Metaldehyd 109.
Metamylen 238.
Metapectin 362.
Metapectinsäure 362.
Metastyrol 150.
Metaweinsäure 163.
Methyl 192.
Methyläther 191.
Methylätherarten, neutrale 192.
Methylätherkohlensäure 194.
Methyläthersäuren 194.
Methyläthersalicylsäure 195.
Methylätherschwefelsäure 194.
Methylätherschweflige Säure 195.
Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat 304.
Methyläthylamylamin 293.
Methyläthylconiin 308.
Methyläthyloxyd, salicylsaures 212.
Methylalkohol 191.
Methylamin 194. 288.
— chlorwasserstoffsaures 289.
— -Goldchlorid 289.
— salpetersaures 289.
— schwefelsaures 289.
Methylbromür 196.
Methylcarbaminsäure 354.
Methylchlorür 196.
Methylconiin 308.
Methylcyanür 196.
Methyldithionsäure 195.

Methyljodür 196.
Methylmercaptan 197.
Methyloxaminsäure 353.
Methyloxyd 191.
— ameisensaures 193.
— citronensaures 194.
— cyansaures 194.
— cyanursaures 194.
— essigsaures 193.
— oxalsaures 194.
— salicylsaures 154. 195.
— salpeterigsaures 193.
— salpetersaures 192.
— schwefelsaures 193.
Methyloxydhydrat 191.
Methylsulfhydrat 197.
Methyluramin 329.
Methyluramin, oxalsaures 328.
Methyluretan 354.
Milch der Säugethiere 495.
Milchsaft 453.
Milchsäure 169.
— -Aethyläther 211.
— -Anhydrid 170.
Milchsäurereihe 168.
Milchzucker 370.
Mohnöl 260.
Monacetin 254.
Monardaöl 451.
Monobutyrin 254.
Monochloräthylchlorür 223.
Monochloräthyloxyd 221.
Monochlormethyläther 199.
Monolein 256.
Monomargarin 255.
Monopalmitin 255.
Monostearin 255.
Moosstärke 375.
Morin 390.
Morindin 409.
Morindon 409.
Moringerbsäure 389.
Morinsäure 390.
Morphin 312.
— chlorwasserstofffreies 312.
— schwefelsaures 313.
— -Mundleim 481.
Murexid 469.
Muskelfaserstoff 492.
Myristinsäure 124.
Myronsäure 247.
Myrosin 247.
Myroxylin 457.
Myrrhe 460.

N.

Naphtalidin 307.
Naphtalin 438.
— -Unterschwefelsäure 442.
Naphtidin 307.
— chlorwasserstoffsaures 307.
Naphtionsäure 442. 444.
Narcogenin 315.
Narcotin 314.
Natron, asparaginsaures 356.
— essigsaures 104.
— -Kali, weinsaures 164.
Nicotin 309.
Nitracrol 476.
Nitranilin 301.
— chlorwasserstoffsaures 301.
Nitranisol 155.
Nitranisylsäure 154.
Nitrilbasen 283. 292.
Nitrile 341.
Nitroamylum 374.
Nitrobenzamid 346.
Nitrobenzoësäure 135.
Nitrobenzol 142.
Nitrobenzonitryl 146.
Nitrobenzoylwasserstoff 139.
Nitrocinnamol 150.
Nitrococcussäure 412.
Nitrocymol 450.
Nitroferridcyanmetalle 84.
Nitrogentianin 410.
Nitroglycerin 251.
Nitrohippursäure 358.
Nitromannit 382.
Nitronaphtalin 440.
Nitrophenylsäure 144
Nitrophtalsäure 441.
Nitroprussidnatrium 84.
Nitroprussidsilber 84.
Nitroprussidverbindungen 84.
Nitroprussidwasserstoffsäure 84.

Nitroquercit 384.
Nitrosalicylige Säure 152.
Nitrosalicylsäure 153. 893. 417.
Nitrostyrol 150
Nitrotoluol 249.
Nitrotyrosin, salpetersaures 499.
Nitroweinsäure 168.
Nitrozimmtsäure 148.
Nussöl 260.

O.

Oberhefe 503.
Octylalkohol 239.
Oelbildendes Gas 225.
Oel der holländischen Chemiker 227.
Oele, ätherische 430.
— ätherische sauerstoffhaltige 444.
— ätherische schwefelhaltige 452.
— fette, nicht trocknende 259.
— flüchtige 430.
— trocknende 259.
Oelsäure 127. 131.
Oelsüss 251.
Oenanthal 120.
Oenanthsäure 122.
Oenanthylsäure 120.
Olanin 257.
Oleïn 256.
Oleïnsäure 131.
Olivenöl 259.
Olivil 427.
Opiansäure 315.
Opianyl 314.
Orceïn 405.
— -Ammoniak 405.
Orcin 404.
Organische Stoffe, Constitution 29.
— künstliche Darstellung 43.
— allgemeine Eigenschaften 45.
— Einwirkung des Sauerstoffgases 46.
— — von Chlor, Brom, Jod 46.
— — der Salpetersäure 49.
— — der Chromsäure 51.
— — der Schwefelsäure 51.
— — der Phosphorsäure 53.
— — des Fünffach Chlorphosphors 54.
Organische Stoffe, Einwirkung des Phosphoroxychlorids 54.
— — des Schwefelwasserstoffs 55.
— — der Alkalien 55.
— — des Ammoniaks 56.
— — der schweren Metalloxyde 57.
— — der Hitze 57.
— freiwillige Zersetzung 60.
Oroselin 425.
Oroselon 425.
Orseille 405.
Orsellinsäure 402.
Orsellinsäure-Aethyläther 404.
Oxalsäure 156.
Oxalsäure-Aethyläther 211.
Oxalsäure-Allyläther 244.
Oxalsäure-Methyläther 194.
Oxalsäure-Amyläther 236.
Oxalursäure 467.
Oxamethan 353.
Oxamid 347.
Oxaminsäure 325.
Oxanilid 348.
Oxanilidsäure 353.
Oxybenzoësäure 421
Oxyphensäure 390.
Oxypikrinsäure 411.
Oxyproteïne 500.
Ozokerit 462.

P.

Paarlinge 3.
Palminsäure 133.
Palmitinsäure 124.
Palmöl 259.
Parabansäure 467.
Paracyansilber 79.
Parakakodyloxyd 266.
Paraldehyd 109.
Paramylen 238
Paranaphtalid 444.
Paranitranilin 301.
Parapectin 362.
Parapectinsäure 362.
Parvolin 296.
Pech, burgundisches 455.

Pech, weisses und schwarzes 455.
Pectase 362.
Pectin 361.
Pectinsäure 362.
Pectinstoffe 361.
Pectose 361.
Pectosinsäure 362.
Pelargonsäure 122.
Pentachlorphenylsäure 144.
Perchloräther 122.
Perchloressigäther 224.
Perchloroxaläther 224.
Persio 405.
Persulfocyansäure 92.
Perubalsam 456.
Peruvin 248. 456.
Petrolen 437.
Petroleum 438.
Peucedanin 425.
Pfeilgift 425.
Pflanzenalbumin 496.
Pflanzencaseïn 497.
Pflanzenfaser 377.
Pflanzenfibrin 496.
Pflanzenleim 497.
Pflanzenschleim 376.
Phaster 183.
Phenyl 141.
— Verbindungen 141.
Phenylacetamid 345.
Phenylamin 297.
Phenylbenzamid 346.
Phenylcarbamid 347.
Phenylcarbaminsäure 354.
Phenylcitraminsäure 355.
Phenylcyanamid 344.
Phenylcyanid 145.
Phenylchlorid 145.
Phenyldibenzamid 346.
Phenylharnstoff 336.
Phenyloxyd, benzoësaures 147.
Phenyloxaminsäure 353.
Phenyloxydhydrat 143.
Phenylsäure 143.
Phenylschwefelige Säure
Phenylschwefelsäure 181.
Phenylsuccinaminsäure 35.
Phenylsuccinimid 349.
Phenylwasserstoff 142.
Phloretin 394.
Phloretinsäure 395.
Phloridzeïn
Phloridzin 394.
Phloroglucin 395.
Phönizinschwefelsäure 415.
Phtalaminsäure 441.
Phtalimid 441.
Phtalsäure 409. 440.
— wasserfreie 441.
Phosphor, qual. Bestimmung 6.
Physetölsäure 130.
Phycit 383.
Picolin 296.
Pikrinsäure 145. 393.
Pikroerythrin 403.
Pikrotoxin 425.
Pimarsäure 455.
Pimelinsäure 156.
Pininsäure 455.
Pinit 384.
Piperin 323.
Piperidin 323.
Platinäthylamin, chlorwasserstoffsaures 291.
Platincyan 72.
Platincyankalium, Ifach 83.
Platincyanverbindungen 83.
Platinmethylamin, chlorwasserstoffsaures 289.
Pomeranzenöl 436.
Populin 393.
Presshefe 506.
Propionitryl 219.
Propionon 115.
Propionsäure 113.
Propionsäurealdehyd 115.
Propionylhydrid 115.
Propylalkohol 230.
— Hydrat 230.
Propylen 230.
Propylschwefelschwefelsäure 230.
Protein 432. 498.
Proteïnstoffe 482.
Pseudoerythrin 403.
Pseudomellon 94.
Pseudoschwefelcyan 91. 95.
Purpurin 408.
Purpurschwefelsäure 415.

- Aet.
myla
- Methylä 3.
thyläther 2
peters ther 235
rsa ther
411.
me 411.
n 427.
on 428.
9.
Bestimmung 1.
469.
ter 469.
volle 378.
396.
nerischer 50
453.
e 178. 370

Pech, weisses und schwarzes 455.
Pectase 362.
Pectin 361.
Pectinsäure 362.
Pectinstoffe 361.
Pectose 361.
Pectosinsäure 362.
Pelargonsäure 122.
Pentachlorphenylsäure 144.
Perchloräther 122.
Perchloressigäther 224.
Perchloroxaläther 224.
Persio 405.
Persulfocyansäure 92.
Perubalsam 456.
Peruvin 248. 456.
Petrolen 437.
Petroleum 438.
Peucedanin 425.
Pfeilgift 425.
Pflanzenalbumin 496.
Pflanzencaseïn 497.
Pflanzenfaser 377.
Pflanzenfibrin 496.
Pflanzenleim 497.
Pflanzenschleim 376.
[illegible]ster 133.
[illegible]
[illegible]ibmeth[illegible]
[illegible]ser[illegible]
[illegible]58.
S[illegible]rter [illegible]
[illegible] 123. 133.
[illegible]nettesalz 16[illegible]
[illegible]aldin [illegible]
[illegible] 245. 452.
[illegible] 490.
Siede[illegible]nkt homologer K[illegible]
Silber xyd, asparaginsaure[illegible]
— ba[illegible]riansaures 118.
— bo[illegible]oësaures 135.
— buttersaures 116.
— c[illegible]oracetylsaures 1[illegible]
— c[illegible]onensaures 17[illegible]
— es[illegible]gsaures 106.
— hi[illegible]ursaures 358.
— ka[illegible]ylsaures 266.
— -[illegible] knallsaures [illegible]
— knallsaures 89.
Phloretin 394.
Phloretinsäu[illegible]5.
Phloridzeïn [illegible]
Phloridzin [illegible]94.
Phloroglucin 395.
Phönizinsch[illegible]elsäure 415.
Phtalaminsä[illegible] 441.
Phtalimid 441.
Phtalsäure 409. 440.
— wasserfreie 441.
Phosphor, qual. Bestimmung 6.
Physetölsäure 130.
Phycit 383.
Picolin 296.
Pikrinsäure 145. 393.
Pikroerythrin 403,
Pikrotoxin 425.
Pimarsäure 455.
Pimelinsäure 156.
Pininsäure 455.
Pinit 384.
Piperin 323.
Piperidin 323.
Platinäthylamin, chlorwasserstoffsaures 291.
Platincyan 72.
Platincyankalium, [illegible]fach 83.
Platincyanverbindungen 83.
Platinmethylamin, chlorwasserstoffsaures 289.
Pomeranzenöl 436.
Populin 393.
Presshefe 506.
Propionitryl 21[illegible].
Propionon 115.
Propionsäure 113.
Propionsäurealdehyd 115.
Propionychlorid 115.
Propylalkohol 230.
— [illegible]ydrat 230.
Propylen 230.
Propyl[illegible]erschwefelsäure 230.
Prot[illegible] 432. 498.
Prot[illegible]stoffe 482.
Pse[illegible]erythrin 403.
P[illegible]domellon 94.
Pudoschwefelcyan 91. 95.
[illegible]rpurin 408.
Purpurschwefelsäure 415.

3 0112 061968233

lage von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig ist erschienen:

dwörterbuch der reinen und [illegible] Chemie. Begründet von Dr. J. v. Liebig, D[illegible] Wöhler. Erster und zweiter Band [illegible] bis E enthaltend, neu bearbeitet [illegible] bach, H. v. Fehling, Frankla[illegible] W. A. Hofman[illegible], Holtzmann, Herm. Kolbe, H. Kopp, J. v. Liebig, Fr. Mohr, Pettenkofer, Th. Scheerer, Schüler, S. Städeler, Adolph Strecker, Franz Varrentrapp, A. Weppen, H. Will, Fr. Wöhler u. Fr. Zamminer. Redigirt von Dr. Herm. v. Fehling. In Lieferungen von 8 Bogen. Erschienen ist: Ersten Bandes erste bis vierte Lieferung.

Desselben Werkes dritter bis sechster Band. Erste Auflage. Die Buchstaben F bis S enthaltend. In 25 Lieferungen. Redigirt von Dr. Hermann Kolbe. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinp. geh. Preis jeder Lieferung 16 Ggr.

Liebig, Justus von, Anleitung zur Analyse organischer Körper. Mit 82 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 16 Ggr.; in engl. Leinen gebunden 20 Ggr.

Liebig, Justus von, Vollständiger Unterricht über das Verfahren Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch bearbeitet nach Gay-Lussac. Mit 6 Kupfertafeln. in Folio. gr. 8. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Liebig, Justus von, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Sechste Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Liebig, Justus von, Die Thier-Chemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erste Abtheilung.
Preis 1 Thlr. 4 Ggr.

Liebig, Justus von, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Liebig, Justus von, Die Grundsätze der Agriculturchemie mit Rücksicht auf die in England angestellten Untersuchungen. Zweite, durch einen Nachtrag vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 20 Ggr.

Liebig, Justus von, Ueber Theorie und Praxis in der Landwirthschaft. 8. Fein Velinp. geh. Preis 20 Ggr.

Liebig-Graham's ausführliches Lehrbuch der Chemie. Dritte umgearbeitete Auflage. 4 Bände. Erster Band: Physikalisches, Allgemeines und Theoretisches der Chemie, von den Professoren Kopp und Zamminer in Giessen; zweiter Band (in drei Abtheilungen): Anorganische Chemie, von Prof. Otto in Braunschweig; dritter und vierter Band: Organische Chemie, von Prof. Kolbe in Marburg. In Lieferungen. Preis jeder Lieferung 12 Ggr. Erschienen ist: Bd. I. Lfrg. 1 u. 2.; Bd. II. complet (in 26 Lieferungen); Bd. III. Lfrg. 1—5.

Otto, Prof. Dr. Fr. Jul., Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Ein Leitfaden bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen und in chemischen Laboratorien zur Ausmittelung des Arsens, Kupfers, Bleis, Quecksilbers, Antimons, Zinns, Zinks, der Blausäure, des Phosphors, des Alkohols und Chloroforms, der Alkaloide sowie zur Erkennung der Blutflecken,